

フェ ロ ッ ク ス 脱 硫 法 の 研 究

篠 崎 平 馬・渡 辺 潔・鈴 木 幸 彦・竹 田 守 利

工 学 部 応 用 化 学 科

熊 井 俊 彦

文 理 学 部 化 学 教 室

目 次

序 説	2 頁
第 1 部 水酸化第二鉄と硫化水素の反応の研究	5
Ⅰ 緒 言	5
Ⅱ 第二鉄イオンと硫酸イオンの会合	6
Ⅲ 硫化水素による水酸化第二鉄の還元	12
Ⅳ アルカリ性における水酸化第二鉄と硫化水素の反応	21
Ⅴ 硫化鉄の空気による酸化	25
Ⅵ 総 括	36
第 2 部 水酸化鉄懸濁液による脱硫の工業化学的研究	38
Ⅰ 緒 言	38
Ⅱ 実験装置および実験方法	38
Ⅲ 実験結果	39
1. 新製脱硫液の硫化水素吸収力について	39
2. 再生液の吸収力について	45
3. 硫化水素濃度の稀薄な場合の吸収力について	53
4. 青酸ガスの存在における脱硫	56
Ⅳ 再生液の顕微鏡による観察	65
Ⅴ 総 括	68
第 3 部 水酸化鉄懸濁液による脱硫の化学工学的研究	70
Ⅰ 緒 言	70
Ⅱ 実験装置および実験方法	70
Ⅲ データの解析法	71
Ⅳ 実験結果	73
1. 充填塔における場合	73
2. 充填段塔による場合	86
Ⅴ 充填塔と充填段塔との比較	94
1. 吸収条件と $(H.T.U.)_{OG}$ との関係	94
2. スケール・アップの場合	95
Ⅵ 総 括	95

序 説

石炭の乾溜によって都市ガスや、工業用原料ガスを製造するさいに、その原料石炭中に含まれている硫黄分は、乾溜生成物であるガス、コークス、コール・タール、ガス液等に移行する。その割合は、石炭の性状や乾溜の条件等によって一定ではないが、次表はその一例を示す。

石炭乾溜時の硫黄分の行方

ガ	ス	中	全硫黄分の	44.2%
コ	ー	ク	ス	中
タ	ー	ル	中	44.0%
ガ	ス	液	中	4.4%
				7.4%

すなわち、ガスとコークスとの中にほとんど等量の硫黄が移っている。生成ガスの重量は、コークスの約 1/4 であるからガス中の硫黄は相当多い。

そして、ガス中の硫黄化合物の90～98%は硫化水素で、ほかには二硫化炭素、チオフェン、および、チオフェン誘導体、硫化カルボニル、メルカプタン、チオエーテル、二硫化物等であり、有機硫黄の86%は二硫化炭素である。これらの硫黄化合物は臭気が強く、使用にさいしては器具を汚損するばかりでなく燃焼のさいに亜硫酸ガスとなって衛生上有害であるからできるだけ除去しなければならない。ガス中に硫化水素 5～15gr/m³ (0.3～1.0vol%)、有機硫黄化合物 0.3～1.4gr/m³ 程度含まれている。冷却器、タール除去器、拭洗器等を通った粗ガス中にはなお 4～10gr/m³ (0.26～0.66vol%) の硫化水素が含まれているので、これを都市ガスとして供給するにはさらに脱硫装置で精製し、硫化水素として 0.02gr/m³ (0.0013vol%) 以下、硫黄として 0.5gr/m³ 以下にしなければならない。

一般に、脱硫とは主としてこの硫化水素の除去を意味する。この脱硫法を大別して、乾式法と湿式法があり、現在知られている主なものを表に示す。

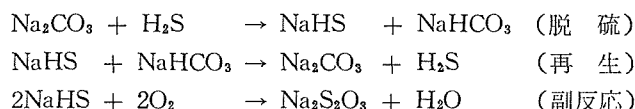
脱 硫 法 の 分 類

	回収物	番号	脱 硫 法 名	主要脱硫剤	主要反応または特徴
乾式法	酸化鉄粉	1	Iron Oxide Process	酸化鉄粉	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{Fe}_2\text{S}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$
		2	Active Carbon Process	活性炭	H ₂ S は酸化されてSを活性炭表面にそれと同重量吸着する。
湿式法	硫黄無回収	3	Seaboard Process	Na ₂ CO ₃	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{NaHS} + \text{NaHCO}_3$
	硫化水素として回収	4	Collin Proess	NH ₃ aq.	$2\text{NH}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons (\text{NH}_4)_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$
		5	Potash Process	K ₂ CO ₃	$\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{KHS} + \text{KHCO}_3$
		6	Phenolate Process	C ₆ H ₅ NaO	$\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa} + \text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{NaHS} + \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$
		7	Vacuum Carbonate Process	Na ₂ CO ₃	液の再生を減圧水蒸気加熱で行なう。
		8	Girbotol Process	有機アミノアルコール類	
		9	Alkazid Process	アルカリフェノレートまたはアミノカルボン酸塩	
法	硫黄として回収	10	Ferrox Process	Fe(OH) ₃	$2\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{Fe}_2\text{S}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$
		11	Nickel Process	Na ₂ CO ₃ にNi-cat.	Na ₂ CO ₃ 溶液に Ni 触媒を懸垂して行う。
		12	Thylox Process	亜砒酸のアンモニア塩	$(\text{NH}_4)_4\text{As}_2\text{S}_5\text{O}_2 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow (\text{NH}_4)_4\text{As}_2\text{S}_6\text{O} + \text{H}_2\text{O}$
		13	Fumaks Process	Na ₂ CO ₃	再生にピクリン酸を触媒物質として使用する。
		14	三菱化成法	Na ₂ CO ₃	再生を鉄酸化物(旋盤削屑)充填塔で行う。

これらの脱硫法のうち、ガス工場等で一般に用いられている方法は、(1)、(3)、(12)の3法である。これら3法は、吸収効率が良好であるがつぎのような欠点がある。

(1) の Iron Oxide Process は古くから用いられている所謂乾式法であるが、ガスの処理量に対して莫大な面積と、再生に相当の日数を要し、再生硫黄(50%)が表面に蓄積すると脱硫能力を失う。

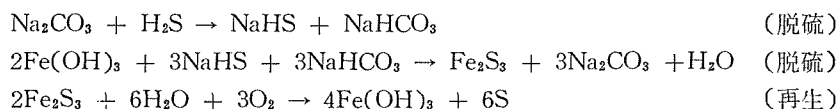
(2) の Seaboard Process はつぎの反応式に示すように再生時に硫化水素を放散し、大気を汚染するほか、再生が困難で、しかも、空気の酸化作用で副反応がおこり、チオ硫酸塩を生成して炭酸ソーダを消費する。



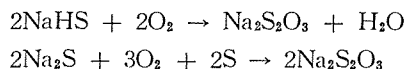
(12) の Thylox Process は比較的広く利用されているが、亜硫酸とアンモニアを使用するので、作業上有毒であり、とくにアンモニアは再生のさい大気中に逃散する。また、回収硫黄中には砒素化合物を含むためその用途が制限される。

これらに対し、本研究のフェロックス脱硫法は使用する薬剤が無害でありまた安価で、回収硫黄に有毒物を含まない利点がある。一方、吸収液が懸濁物であるための障害と回収硫黄中に吸収剤が含有されて消費される欠点も考えられる。

このフェロックス脱硫法には、American Ferrox Process, Gluud Process, Manchester Process 等がある。American Ferrox Process は、Koppers Co., (Pittsburg) の Sperr によって発明され、アメリカやヨーロッパにおいて発達したもので水酸化第二鉄を懸濁させたアルカリ性脱硫液を吸収液とし、粗ガス中から硫化水素を吸収除去する方法である。その基礎化学反応は次式によって示される。



このさい、つぎの副反応がおこりアルカリを消費する。



すなわち、Seaboard Process と同様の反応で吸収された硫化水素は、水酸化第二鉄との反応で硫化第二鉄として固定され、生成した硫化第二鉄は、空気酸化により硫黄を析出すると同時に水酸化第二鉄に再生されるものである。

Gluud Processは、ドイツで発達したもので、炭酸ソーダの代りに炭酸アンモニウムの稀薄溶液を用い、再生のさい空気中の酸素の利用率をよくするために、高い再生塔を使用する以外は American Ferrox Process と同様である。

Manchester Process はイギリスにおいて American Ferrox Process を改良発達したものであり、その特徴は6本の吸収塔を平行に使用し、吸収塔を通過した液は集められ反応槽へ送られる。

そして、 $2\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{NaHS} + 3\text{NaHCO}_3 \rightarrow \text{Fe}_2\text{S}_3 + 3\text{Na}_2\text{CO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ の反応をそこで完了させる。

以上のように各種の Ferrox Process があるが、American Ferrox Process をおこなった我が国の某ガス工場における結果によれば、操作が案外困難で脱硫率も 70~85% の低率を示し、分離された硫黄中には多量の鉄化合物を含み、また液の再生も困難であるなどの欠点が指摘されている。

この欠点は、本質的な反応機構にもとづくものか、装置や液組成等の条件によるものかを解明しようとし、同時に工業的応用も考慮に入れて本研究をおこなった。

すなわち、第1部は水酸化第二鉄懸濁液と硫化水素の反応につき、その反応機構を反応速度の測定その他の方法により追究した。その結果水酸化第二鉄と硫化水素との反応により生ずる硫化第二鉄と第一鉄の割合をきめる条件を明らかにし、また、水酸化第二鉄が硫化水素により還元される条件、生成した硫化鉄の空気による酸化速度等いまで明確にされなかった諸点を解明することができた。

第2部は、フェロックス法を工業的におこなう場合に考えられる水酸化鉄懸濁液の製法の相違、pH の変化、脱硫吸収を反復した場合、または、 CO_2 , HCN 等の不純物の影響等を検討した。その結果、中性の懸濁液が工業的に適当なことを明らかにした。

第3部は、この中性の懸濁液を主として用い、小型充填塔および充填段塔による連続吸収実験をおこなって、各種の操業条件における $(H.T.U.)_{OG}$ を求め、これをもとにして工業的に Scale up する場合に必要な $(H.T.U.)_{OG}$ を求める一般実験式を誘導した。

なお、本研究は東京ガス株式会社の依託研究としておこなったもので、同社の御厚志を深謝すると共に、直接御指導、御援助を下さった同社総合研究所の大森前所長、高島所長ならびに鈴木、野尻、長谷部、井筒、山本の諸氏に深謝いたします。また、ガス協会の田中理事、本学の八田、高木両教授と東北大学理学部安積教授の御指導にたいしても厚く御礼申し上げます。

第1部 水酸化第二鉄と硫化水素の反応の研究

熊井俊彦・渡辺 潔*・篠崎平馬

I 緒 言

水中に懸濁した水酸化第二鉄と硫化水素の反応は、フェロックス脱硫法として石炭ガス等の硫化水素の除去に工業上利用されている。フェロックス脱硫法は、使用する薬剤が安価なこと、毒性が少ないこと、硫黄を回収できること、再生が容易なことなどのすぐれた特徴を有し、脱硫法としてきわめて有利な条件を備えているにもかかわらず、実際の操業においては、硫化水素の除去が十分に行なわれず、再生も意外に困難が多く、その利点を十分に発揮し得ない実状である。その原因の一部が使用する装置や操作方法等にもあるであろうが、同時に脱硫の基礎反応である水酸化第二鉄と硫化水素の反応がまだよく解明されていないことが大きな障害となっている。水酸化第二鉄と硫化水素の反応に関する研究は古来決して少なくはないが、その多くは工業的利用面の研究で、純化学的立場から行なわれたものは比較的少数である。しかも、それらのほとんどが反応生成物に関するもので⁽¹⁾、実際の脱硫の操業と密接な関連を有する反応速度あるいは反応機構に関する研究はほとんど見ることができない⁽²⁾。また、反応生成物についても、硫化第一鉄、硫化第二鉄のいずれがいかなる条件下で生成するかの問題も、完全に解明されているとはいえない。このように水酸化第二鉄と硫化水素の反応は、純化学的立場からも工業的利用面からみれば興味ある問題である。

著者らは、この反応を基礎化学的な面より追求し、反応生成物および反応機構を明らかにし、同時にフェロックス脱硫法の工業的基礎条件を提供する目的で研究を行なってきたが、先に下記に概要を述べるような研究を発表した。

(i) 水酸化第二鉄懸濁液による硫化水素の吸収⁽³⁾

水酸化第二鉄 $6 \sim 60 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ を含む種々の pH の懸濁液に、硫化水素の濃度 0.3～6 vol% の硫化水素、窒素混合気体を通じた際の硫化水素の吸収について実験した。

中性に近い懸濁液では懸濁液中の水酸化第二鉄が特に少なくないかぎり、硫化水素の吸収速度は水酸化第二鉄の量に無関係である。また、気体中の硫化水素の濃度があまり大きくない時は、吸収速度は気体中の硫化水素の濃度に比例する。したがって、硫化水素の濃度が小さく、水酸化第二鉄が十分大量に存在している時は、溶解した硫化水素の水酸化第二鉄表面への拡散、硫化鉄の生成等は、硫化水素の溶解速度に比較して速やかで、硫化水素の吸収速度はその溶解速度によって支配されと考えられる。しかし、水酸化第二鉄の量が少ないか、硫化水素の濃度が大きい時は、溶解した硫化水素の水酸化第二鉄表面への拡散の影響が現われるようになる。

pH 9 以上のアルカリ性懸濁液では、硫化水素の吸収は極めて速やかであるが、十分高いアルカリ性では水酸化第二鉄の溶解度が極めて小さいために、硫化鉄の生成が困難になる。

pH 4.5 以下の酸性の懸濁液では、硫化水素が吸収されても最初硫化鉄が生成せず、硫

* 現在、出光興産株式会社

化水素により水酸化第二鉄が還元されて溶解し、液の pH が上昇する。pH がほぼ5以上に上昇すると、液中に溶解蓄積された硫化水素により急激に硫化鉄が生成する。

(ii) 硫化第一鉄の生成⁽⁴⁾

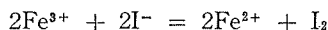
水酸化第二鉄と硫化水素の反応の結果、硫化第一鉄、硫化第二鉄のいずれが生成するかを決定する目的に、以前の研究者によってしばしば用いられていた硫化鉄と亜鉛塩またはカドミウム塩の反応を検討し、硫化第一鉄、硫化第二鉄の混合物の組成を決定する目的には不適當であることをたしかめた。これにかわる方法として、硫化第一鉄に伴なって生成するコロイド状硫黄を四塩化炭素で抽出定量する方法を考え、これによって硫化第一鉄、硫化第二鉄がどのような割合で生成するかを決定することができた。

その結果、pH 10 以上のアルカリ性では硫化第二鉄のみが沈澱し、それ以下の pH では pH の低いほど硫化第一鉄の生成量が多く、pH 3 付近では大部分が硫化第一鉄となっていることがわかった。また、生成した硫化第二鉄は、溶液の pH が一定であればかなり長時間安定に存在するが、pH が低下すると容易に分解して硫化第一鉄と硫黄になることをたしかめた。

著者らは引き続いてさらにこの反応について研究を進め、水酸化第二鉄と硫化水素の反応に関する諸問題についてほぼ解明を与えることができたので、以下に報告する。

II 第二鉄イオンと硫酸イオンの会合

近時、多価金属塩の水溶液中には、遊離のイオン^{*1} および非電離分子の他に、種々の中間の電離状態のイオンが存在することが明らかとなり、種々な金属イオンと陰イオンの会合の平衡定数(以下会合定数と称する)が測定されている。第二鉄イオンについても、OH⁻、Cl⁻、CNS⁻ 等との会合が多く研究者によって研究されている。⁽⁵⁾ 第二鉄塩溶液に硫酸を加える時は溶液の色が変化することから、古くより Fe³⁺ と SO₄²⁻ の会合が指摘されていたが、von Kiss ら⁽⁶⁾ は第二鉄塩の硫酸酸性水溶液の吸収スペクトルを測定し、この会合がおこっていることをたしかめた。Sykes⁽⁷⁾ は



の反応速度測定により Fe³⁺ と SO₄²⁻ の会合定数

$$K_{\text{FeSO}_4^+} = \frac{[\text{FeSO}_4^+]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{SO}_4^{2-}]}$$

を求め、イオン強度 $\mu = 0.066$, 18°C で $K_{\text{FeSO}_4^+} = 1.04 \times 10^3$ を得た。Whiteker と Davidson⁽⁸⁾ は、イオン交換および吸収スペクトル測定により、 $\mu = 1.0$, 27°C において $K_{\text{FeSO}_4^+} = 107 \pm 20$ を得た。また、Lister と Rivington⁽⁹⁾ は、吸収スペクトル法により $\mu = 1.2$, 25°C において $K_{\text{FeSO}_4^+} = 165 \pm 10$ を得ている。これらの値はイオン強度および温度を異にするので、比較のためには $K_{\text{FeSO}_4^+}$ とイオン強度および温度との関係を知らなければならないが、これらの関係は現在までまだ求められていない。Whiteker らは、自身および Sykes の測定値を Davies の式⁽¹⁰⁾ で $\mu = 0$ の値すなわち熱力学的生成定数 $K^0_{\text{FeSO}_4^+}$ に換算するとそれぞれ 6.8×10^3 , 1.5×10^4 となり、

*1 多くの場合、水溶液中の金属イオンには水分子が配位しているが、以下簡単のため遊離のイオンとよぶことにする。

大差のないことを示した。しかし、 $\mu = 1$ のような高いイオン強度に Davies の式を適用することにはやや問題がある。

本研究では、吸収スペクトル測定により 20°C 、 $\mu = 1.0 \sim 0.1$ の範囲でイオン強度と $K_{\text{FeSO}_4^+}$ の関係を明らかにし、また Fe^{3+} と SO_4^{2-} の会合に関する二、三の熱力学的数値を求めた。

1. 実 験

1.1 試 薬

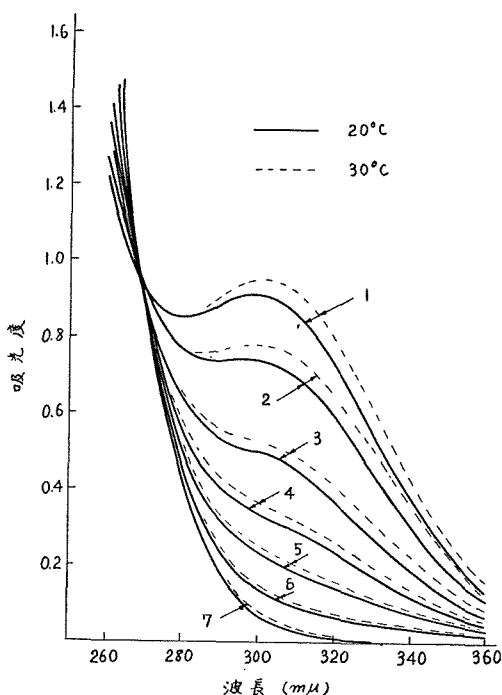
過塩素酸第二鉄；特級塩化第二鉄結晶に過剰の60%過塩素酸を加え、砂浴上で白煙を生ずるまで加熱して塩化水素を追い出し、冷却して過塩素酸第二鉄を結晶させる。結晶を分離し、ふたたび過塩素酸を加え白煙を生ずるまで加熱し、冷却結晶させる。得られた結晶をさらに水で2回再結晶した。これより概略 1mol/l 溶液をつくり重量法で濃度を決定し、必要に応じて適宜稀釈して使用した。

過塩素酸、硫酸；それぞれ特級品を使用した。

これらの試薬はすべて Cl^- を含まぬことを、また、過塩素酸第二鉄と過素酸は SO_4^{2-} を含まぬことを確認した。

1.2 測定法

吸収スペクトル測定には日立製分光光度計 EPB-U 型を使用した。セルは水晶製厚さ 1cm のものを用いた。光度計のセル室の周囲に恒温槽より水を循環させ、 $\pm 0.3^\circ\text{C}$ の範囲で温度を一定に保って測定を行なった。



図Ⅱ-1

2. 実験結果

過塩素酸第二鉄水溶液に種々な量の SO_4^{2-} を加えた時、吸収スペクトルがどのように変化するかをしらべた。 Fe(III) の全濃度は $5.0 \times 10^{-4}\text{mol/l}$ に一定とし、過塩素酸および硫酸の量を変えてイオン強度および酸性を一定に保ちながら SO_4^{2-} の濃度を種々に変えた。測定された吸収スペクトルの一例として $\mu = 1$ におけるものを図Ⅱ-1図に、その際の実験条件を表Ⅱ-1に示す。 SO_4^{2-} を加えると $300\text{m}\mu$ 付近に顕著な吸収を生ずるのが認められる。

Whiteker らは、過塩素酸第二鉄、過塩素酸および SO_4^{2-} を含む水溶液中で、 $300\text{m}\mu$ 付近の吸収に関係のあるイオン種として Fe^{3+} と FeSO_4^+ のみを考えて吸収スペクトルより $K_{\text{FeSO}_4^+}$

表 II - 1 表

温 度	No	[Fe ³⁺]	[HClO ₄]	[H ₂ SO ₄]	[H ⁺]	[SO ₄ ²⁻]	μ
20°C	1	0.0005	0.500	0.500	1.042	0.0435	1.09
	2	"	0.750	0.250	1.022	0.0222	1.04
	3	"	0.900	0.100	1.009	0.0090	1.02
	4	"	0.950	0.050	1.005	0.0045	1.01
	5	"	0.975	0.025	1.002	0.0023	1.01
	6	"	0.990	0.010	1.001	0.00091	1.00
	7	"	1.000	0.000	1.000	0.0000	1.00
30°C	1	0.0005	0.500	0.500	1.036	0.0364	1.07
	2	"	0.750	0.250	1.019	0.0185	1.04
	3	"	0.900	0.100	1.008	0.0075	1.02
	4	"	0.950	0.050	1.004	0.0038	1.01
	5	"	0.975	0.025	1.002	0.0019	1.00
	6	"	0.990	0.010	1.001	0.00075	1.00
	7	"	1.000	0.000	1.000	0.0000	1.00

註, 濃度の単位はすべて mol/l

を求めているが, 溶液の酸性が特に強くないかぎり FeOH²⁺ の存在を無視することはできない。いま, 300mμ 付近の吸収に関係あるイオン種を Fe³⁺, FeSO₄⁺, FeOH²⁺ とすれば, 溶液の吸光度 D と SO₄²⁻ の濃度の関係は次式で表わされる。⁽⁸⁾⁽¹¹⁾

$$D = \epsilon_{FeSO_4^+} [Fe^{3+}]_0 - \frac{1+K_H/[H^+]}{K_{FeSO_4^+}[SO_4^{2-}]} (D - D_0) \quad (2.1)$$

ここに D_0 は SO₄²⁻ を含みぬ溶液の吸光度, $\epsilon_{FeSO_4^+}$ は FeSO₄⁺ の分子吸光係数, $[Fe^{3+}]_0$ は Fe(Ⅲ) の全濃度, K_H は Fe³⁺ の加水分解定数すなわち

$$K_H = \frac{[FeOH^{2+}][H^+]}{[Fe^{3+}]}$$

を表わす。この式によれば, 他の条件を一定とし SO₄²⁻ の濃度を変えた場合 D と $(D - D_0)/[SO_4^{2-}]$ は直線関係をなし, その直線の勾配より $K_{FeSO_4^+}$ が求められる。 $[SO_4^{2-}]$ を知るためには, 種々のイオン強度における硫酸の第二段の電離定数 $K_{HSO_4^-}$ の値が必要である。 $K_{HSO_4^-}$ としては, Bray と Liebhafsky⁽¹²⁾ の 25°C, $\mu=0.0025\sim0.5$ の範囲の実測値およびこれを基として Newton と Arcand⁽¹¹⁾ が 15~35°C, $\mu=0.5\sim2.0$ の範囲で推定した値がある。また, これらを他の温度に換算するために HSO₄⁻ の電離熱が必要であるが, Hamer,⁽¹³⁾ Pitzer,⁽¹⁴⁾ Nair と Nancollas⁽¹⁵⁾ らの測定値を参照して -3.4kcal/mol^{*2} の値を採用した。これらの値を基にして, 表 II - 2 に示すような $K_{HSO_4^-}$ の値を使用した。

表 II - 2

μ		1.0	0.69	0.40	0.20	0.10
$K_{HSO_4^-}$	20°C	0.0995	0.0917	0.0733	0.0515	0.0371
	30°C	0.0813	0.0749	0.0598	0.0421	0.0303

*2 Newtonらの $K_{HSO_4^-}$ と温度の関係より計算される値とはほぼ一致する。

図Ⅱ-1の測定について275~360m μ の各波長について D と $(D-D_0)/[SO_4^{2-}]$ の関係を画いて見ると、硫酸の濃度がほぼ0.05mol/l以下の時は両者は大体直線関係をなすが、硫酸の濃度がそれ以上になると著しく直線よりはずれて行くことが認められる。他のイオン強度においてもほぼ同様な傾向がある。これは、Whiteker らも指摘したように SO_4^{2-} の濃度が大きい時は $Fe(SO_4)_2^-$ 等が生成するためと考えられる。そこで、 SO_4^{2-} の濃度をさらに小さくとり、硫酸の濃度0.05~0.01mol/lの範囲でふたたび測定を行なった。このように SO_4^{2-} の濃度が小さい時は、図Ⅱ-1よりわかるように290m μ 以下および320m μ 以上では各溶液の吸光度が接近し、 $K_{FeSO_4^+}$ を求める際大きな誤差の入るおそれがあるので、295~315m μ の範囲で2~2.5m μ 間隔で測定した。実験条件を

表Ⅱ-3

$\mu = 1.0, 20^\circ C$					
No	$Fe(ClO_4)_3$	$HClO_4$	H_2SO_4	SO_4^{2-}	H^+
1	0.0005	0.95	0.05	0.00451	1.005
2	"	0.96	0.04	0.00361	1.004
3	"	0.97	0.03	0.00271	1.003
4	"	0.98	0.02	0.00181	1.002
5	"	0.99	0.01	0.00091	1.001
6	"	1.00	0.00	0.00000	1.000

$\mu = 1.0, 30^\circ C$					
1	0.0005	0.95	0.05	0.00377	1.004
2	"	0.96	0.04	0.00300	1.003
3	"	0.97	0.03	0.00225	1.002
4	"	0.98	0.02	0.00150	1.002
5	"	0.99	0.01	0.00075	1.001
6	"	1.00	0.00	0.00000	1.000

$\mu = 0.69, 20^\circ C$					
1	0.0005	0.64	0.05	0.00582	0.696
2	"	0.65	0.04	0.00467	0.695
3	"	0.66	0.03	0.00351	0.694
4	"	0.67	0.02	0.00234	0.692
5	"	0.68	0.01	0.00117	0.691
6	"	0.69	0.00	0.00000	0.690

$\mu = 0.40, 20^\circ C$					
1	0.0005	0.35	0.05	0.00762	0.408
2	"	0.36	0.04	0.00612	0.406
3	"	0.37	0.03	0.00460	0.405
4	"	0.38	0.02	0.00308	0.403
5	"	0.39	0.01	0.00155	0.402
6	"	0.40	0.00	0.00000	0.400

$\mu = 0.20$, 20°C

1	0.0005	0.15	0.05	0.00983	0.210
2	"	0.16	0.04	0.00793	0.208
3	"	0.17	0.03	0.00599	0.206
4	"	0.18	0.02	0.00404	0.204
5	"	0.19	0.01	0.00203	0.202
6	"	0.20	0.00	0.00000	0.200

 $\mu = 0.1$, 20°C

1	0.0005	0.05	0.05	0.0124	0.112
2	"	0.06	0.04	0.0101	0.110
3	"	0.07	0.03	0.00769	0.108
4	"	0.08	0.02	0.00522	0.105
5	"	0.09	0.01	0.00226	0.102
6	"	0.10	0.00	0.00000	0.100

註 1, 数値はすべて濃度 (mol/l) を表わす。

註 2, この表の No. は図 II-2 の各測定点の番号に対応する。

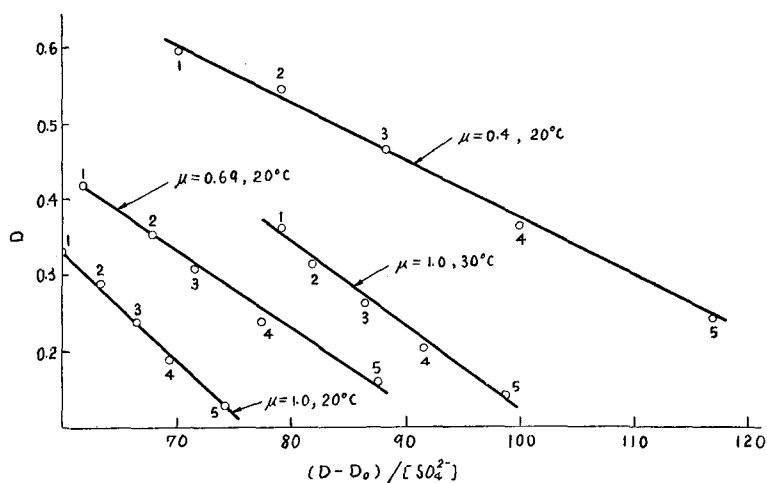


図 II - 2

表 IV-3 に示す。得られた測定値についての D と $(D - D_0)/[\text{SO}_4^{2-}]$ の関係の一例として, $302\text{m}\mu^{*3}$ におけるものを図 II-2 に示す。他の波長においても傾向は全く同様である。図のように, この波長範囲では両者はほぼ満足すべき直線関係をなし, (4.1) 式が成立することを示している。これらより求めた $K_{\text{FeSO}_4^+}$ の値を表 II-4 および 図 II-3 に示す。なお, K_H の値としては Bray と Hershey⁽¹⁶⁾ の測定値を用いた。

*3 ほぼ FeSO_4^+ の吸収極大に相当する。

表 II - 4

μ		1.0	0.69	0.40	0.20	0.10
$K_{FeSO_4^+}$	20°C	67.7 ± 1	94.5 ± 2	131 ± 2	243 ± 4	417 ± 8
	30°C	85.6 ± 1				

Debye - Hückel の強電解質論によると、平衡定数とイオン強度の関係は

$$\log K = \log K^0 - \frac{0.5\sqrt{\mu} \sum Z_i^2}{1 + a\sqrt{\mu}} + B \cdot \mu$$

の形で表わされる。ここに、 Z_i は関係するイオンの電荷数、 a , B は定数、 K^0 は $\mu=0$ における平衡定数である。表 II-4 の 20°C における $K_{FeSO_4^+}$ と μ の関係は

$$\log K_{FeSO_4^+} = 3.854 - \frac{6\sqrt{\mu}}{1 + 1.7\sqrt{\mu}} + 0.222\mu \quad (2.2)$$

よく表わされる。図 II-3 の曲線はこの式による $K_{FeSO_4^+}$ と μ の関係を示す。この図

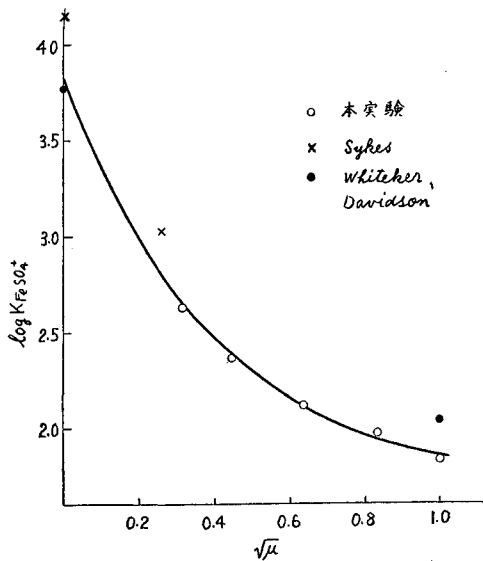


図 II - 3

$$\log K^0_{FeSO_4^+} = 3.854, K^0_{FeSO_4^+} = 7.15 \times 10^3$$

であるから、 $\mu = 0$ における自由エネルギー変化は

$$\Delta F^0_{293.2} = -5.2 \text{ kcal/mol}$$

となる。 ΔH はイオン強度にそれほど影響を受けないと見られるから、 $\Delta H(\mu=1) = \Delta H^0$ とすれば

$$\Delta S^0_{293.2} = 32 \text{ e.u.}$$

となる。

に Sykes, Whiteker らの測定値およびそれらを Davies の式で換算した $K^0_{FeSO_4^+}$ を附記した。本実験の結果は Sykes, Whiteker らよりもやや小さい値を示している。^{*4}

以上に得られた $K_{FeSO_4^+}$ の値より Fe^{3+} と SO_4^{2-} の会合に関する熱力学的諸量を求めた。 $\mu=1$, 20°C, 30°C の $K_{FeSO_4^+}$ の値より、この温度範囲の平均の会合熱が得られる。

$$\Delta H(\mu=1) = 4.2 \text{ kcal/mol}$$

$$K_{FeSO_4^+}(\mu=1, 20^\circ\text{C}) = 67.7 \text{ より}$$

$$\Delta F_{293.2}(\mu=1) = -2.4 \text{ kcal/mol}$$

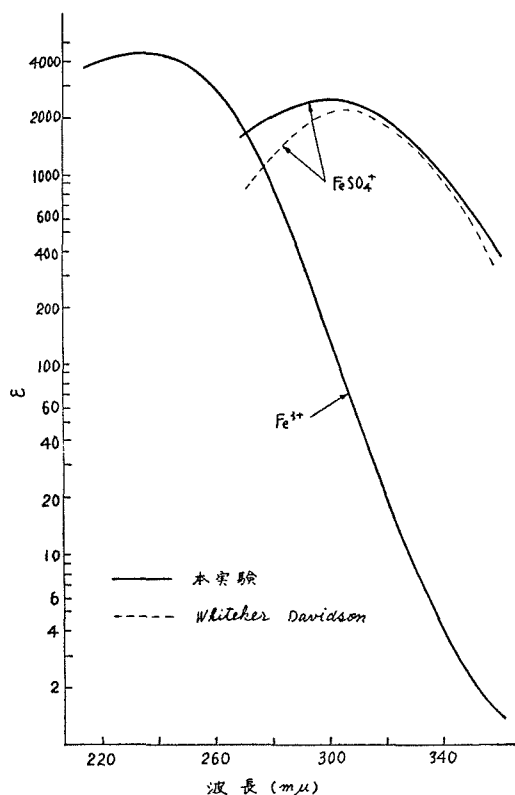
ΔH , ΔF より

$$\Delta S_{293.2}(\mu=1) = 23 \text{ e.u.}$$

(2.2)式より

*4 Whiteker らは $K_{HSO_4^-}$ の値として 0.075 を用いている。表 II-2 に相当する値を用いれば、 $K_{FeSO_4^+}$ はより小さな値となる。

D と $(D - D_0)/[\text{SO}_4^{2-}]$ の関係より (2.1) 式を用いて $\epsilon_{\text{FeSO}_4^+}$ を求めることができるが、前述のようにこの計算が可能なのは $300\text{m}\mu$ 付近のごく狭い波長範囲だけであるから、つぎのようにしてやや広い波長範囲における $\epsilon_{\text{FeSO}_4^+}$ の概略の値を求めた。von Kiss,⁽⁶⁾ Rabinowitch,⁽⁵⁾ Whiteker⁽⁸⁾ らによれば、1N 過塩素酸中の過塩素酸第二鉄の吸収に対する FeOH^{2+} の影響は無視できる程度であるから、この溶液の吸収スペクトルは Fe^{3+} のみによるとして求めた $\epsilon_{\text{Fe}^{3+}}$ を図Ⅱ-4 に示す。図Ⅲ-1 の吸収曲線(5)について、*5 先に求められた $K_{\text{FeSO}_4^+}$ の値より FeSO_4^+ および Fe^{3+} の濃度を求め、これと $\epsilon_{\text{Fe}^{3+}}$ を組合わせて $\epsilon_{\text{FeSO}_4^+}$ を求めた。得られた結果は図Ⅱ-4 に示した。この図に画いた Whiteker らの値と比較すると、両者は概略一致していることが見られる。



図Ⅱ-4

還元されて溶解し、液の pH が上昇することを見出した。酸性溶液では、 Fe^{3+} は硫化水素により容易に還元されて Fe^{2+} となることはよく知られている。また、水酸化第二鉄が硫化水素あるいは可溶性硫化物により Fe(II) に還元されることも、第2報で述べたように両者の反応で硫化第一鉄が生成することから当然予想されるのに、現在までに詳細に研究された例がない。

Moldenhauer⁽¹⁷⁾ は、1N 程度の酸性溶液における硫化水素による Fe^{3+} の還元速度を測定し、この反応の速度は酸の濃度、種類等によって異なり、同一の酸濃度では速度は塩

3. 要 旨

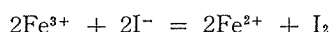
吸収スペクトル測定により 20°C 、イオン強度 $0.1 \sim 1.0$ の範囲で第二鉄イオンと硫酸イオンの会合の平衡定数を求めた。この範囲ではイオン強度 μ と平衡定数 $K_{\text{FeSO}_4^+}$ の関係は $\log K_{\text{FeSO}_4^+} = 3.854 - 6\sqrt{\mu}/(1 + 1.7\sqrt{\mu}) + 0.222\mu$ の式でよく表わされる。これより FeSO_4^+ の熱力学的生成定数として 7.15×10^3 が得られた。また、この会合に関する熱力学的数値として、 $\Delta H = 4.2 \text{ kcal/mol}$, $\Delta F^\circ = -5.2 \text{ kcal/mol}$, $\Delta S^\circ = 32 \text{ e.u.}$ を得た。さらに、 $260 \sim 360\text{m}\mu$ の範囲で FeSO_4^+ の分子吸光係数を求めた。

III 硫化水素による水酸化第二鉄の還元

第1報⁽³⁾ で pH の低い時は水酸化第二鉄と硫化水素の反応で硫化鉄が生成せず、硫化水素により水酸化第二鉄が還

*5 この溶液では FeOH^{2+} , $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$ は無視してさしつかえない。

酸>硫酸>磷酸の順序であることを見出し、その原因は Fe^{3+} と酸根の間の錯イオン生成にあると考えた。また、Sykes⁽⁷⁾ は



の反応を研究し、共存する陰イオンの種類、量等により反応速度が著しい影響を受け、 NO_3^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} の順で反応が遅くなることを見出し、 Fe^{3+} とこれら陰イオンの会合がその原因であることを明らかにした。

それゆえ、水酸化第二鉄と硫化水素の反応においても、共存する陰イオンが反応に密接な関係を有すると予想される。さらに、pH、水酸化第二鉄の表面積、攪拌、温度等の影響も考えられる。本研究では、pH、酸の種類、水酸化第二鉄の量、攪拌条件、温度等を種々に変えて反応速度を測定し、これらの因子が反応速度にどのような関係を有するかをしらべ、反応の機作を明らかにしようとした。実験にあたっては、硫化水素に対して水酸化第二鉄を十分大量に存在させ、反応の進行に伴う水酸化第二鉄の減少を無視できるような条件下で、硫化水素の濃度の時間的変化を測定した。硫化水素の濃度測定には、武者⁽¹⁸⁾の方法にしたがって *p*-フェニレンジアミンによる比色法を採用した。また、反応の進行に伴う溶液の pH の上昇をできるだけ抑えるため、特にことわらぬかぎり硫酸ナトリウムの存在下で硫酸で pH を調節した。硫酸ナトリウムの量は、pH の変化が大約 0.2 以内となるように選んだ。

1. 実 験

1.1 試 薬

水酸化第二鉄；第1報⁽³⁾で述べたと同様な方法で鉄明礬溶液と水酸化ナトリウムよりつくり、十分洗浄して用いた。

硫化水素；第1報⁽³⁾と同様なものを酸素を含まぬ蒸留水に吸収させて飽和溶液とし、実験の都度 0.01~0.05mol/l に稀釈し、0.1Nヨード溶液で濃度を決定して使用した。

硫酸、塩酸、磷酸、硫酸ナトリウム、塩化ナトリウム、塩化第二鉄等；それぞれ市販純品を用いた。

p-フェニレンジアミン；市販品を再結晶して精製し窒素を充たしたデシケーター中に保存し、実験の都度 0.1N 塩酸に溶かし1%溶液として使用した。

1.2 実験方法

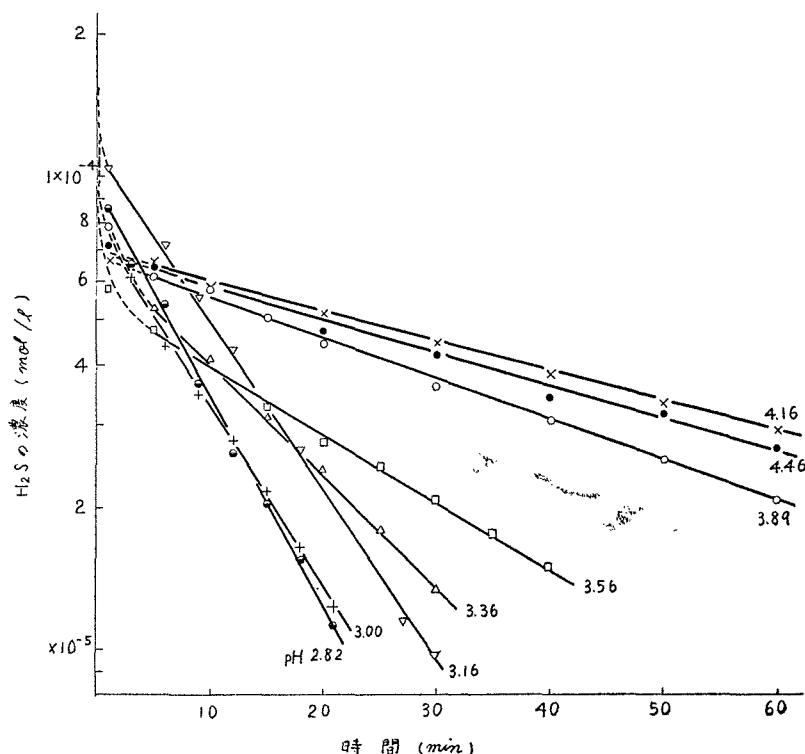
十分洗浄した水酸化第二鉄 1×10^{-3} mol と蒸留水 500cc を三口フラスコに入れ、硫酸ナトリウムの必要量を加え 0.1N 硫酸で目的とする pH に調節する。フラスコを恒温槽に浸し、窒素を通じて酸素を除去し、攪拌器でよく攪拌しながら濃度既知の硫化水素水の一定量を加え、密栓して攪拌を続け反応を進行させる。一定時間ごとに先端を脱脂綿と濾紙でつつんだピペットでできるだけ速やかに液のみを 10cc とり出し、*p*-フェニレンジアミンと塩化第二鉄で呈色させ、光電比色計（島津製 AKA-5D）で比色し硫化水素の濃度を求めた。

試料採取と同時に別に少量の反応液をとり出し、pH を測定した。とくにことわらぬかぎり測定温度は $20 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 、攪拌器の回転数は一定とした。また、pH の測定にはすべてガラス電極 pH 計（飯尾電機製および東亜電波製 HM-5）を使用した。

2. 実験結果

2.1 pH と反応速度

硫酸と硫酸ナトリウムで pH を調節した水酸化第二鉄懸濁液に硫化水素を加えた時、硫化水素濃度の時間的变化は図Ⅲ-1 のようになる。この時の実験条件は表Ⅲ-1 のとおりである。



図Ⅲ-1

これらの pH の値はその実験中の全測定値の平均で示している。いずれの pH でも $\log [H_2S]$ と時間 t は反応の初期を除いては直線関係をなし、硫化水素について一次反応であることを示している。反応の初期には硫化水素濃度の急激な減少が見られるが、pH の低いほどこの低下が著しいことから、溶解している $Fe(III)$ と硫化水素の速やかな酸化還元反応によるものと考えられる。 $\log [H_2S] \sim t$ 曲線の直線部分より一次反応としての速度定数を求めたのが表Ⅲ-1の最後の列で、 k と pH の関係を図示すると図Ⅲ-2 のようになる。pH 3.1~3.9 の範囲では $\log k$ と pH はほぼ直線関係をなす。pH 3.1 以下では pH の低下に伴う k の増加はゆるやかとなる。また、pH 4 以上でも k の減少はゆるやかとなり、pH 4.5 付近でやや増加の傾向があるが、この付近の pH では pH を一定に保つことが困難で、また硫化鉄が生成しやすいので、明確な断定は下しがたい。

2.2 水酸化第二鉄の量と反応速度

実験操作の点から水酸化第二鉄の量を任意に変化させることは困難なので、500cc 中に 1×10^{-3} と $2 \times 10^{-3} \text{ mol}$ の水酸化第二鉄を含む二つの場合を比較した。この際、水酸化第

表 III - 1

pH	Fe(OH) ₂ × 10 ³ mol	Na ₂ SO ₄ g	0.1NH ₂ SO ₄ cc	H ₂ Sの初濃度 × 10 ⁴ mol/l	k min ⁻¹
2.82	1.0	0	14.0	2.0	0.100
3.00	"	0	15.5	"	0.0925
3.17	"	0.50	11.0	"	0.0792
3.36	"	1.41	9.0	1.5	0.0541
3.56	"	1.50	5.5	1.0	0.0329
3.89	"	5.00	6.0	"	0.0193
4.16	"	15.0	3.0	"	0.0135
4.46	"	20.0	3.7	"	0.0156

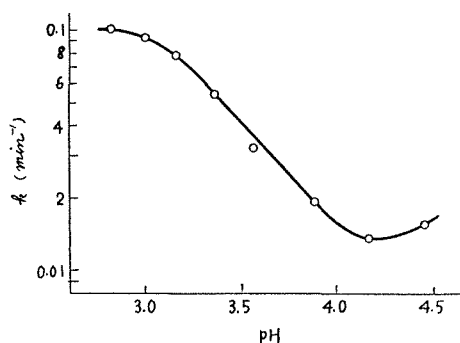


図 III - 2

表 III - 2

pH	k _I min ⁻¹	k _{II} min ⁻¹	k _{II} /k _I
3.1	0.0986	0.169	1.7
3.5	0.0322	0.0611	1.9
4.1	0.0121	0.0183	1.5

二鉄の性質の相違, pH のわずかの差等が反応速度に及ぼす影響を避けるため, 水酸化第二鉄 3×10^{-3} mol を含む 1 l の懸濁液を pH を調節した後, 水酸化第二鉄の量が 2:1 となるよう分けて実験した。結果はいずれの場合も硫化水素について一次反応で, 水酸化第二鉄が 1×10^{-3} mol の時の速度定数 k_I と 2×10^{-3} mol の時の k_{II} を比較すると表 III-2 のようになる。

k_{II}/k_I の値はいずれの pH でも 2 に近く, k は水酸化第二鉄の量にほぼ比例する。液中に十分多数の水酸化第二鉄粒子が存在するならば, 水酸化第二鉄の全表面積はその量に比例すると見られる。したがって, 上の結果は反応速度は水酸化第二鉄の表面積に比例すると考えることがで

きる。

2.3 攪拌の影響

以上の実験はすべて攪拌器の回転数を一定(15回/sec)に保って行なったものであるが,

表 III - 3

回 転 数 回 / min	k min ⁻¹
3	0.0267
15	0.0328
30	0.0334

つぎに回転数を変えた実験を行なった。水酸化第二鉄は 1 回の実験の必要量の 3 倍を pH を調節した後 3 等分し, 攪拌器の回転数を毎秒 3 回 (水酸化第二鉄の沈降しない最低限度), 15 回, 30 回として実験した。結果を表 III-3 に示す。回転数が少なくなると明らかに k が減少し, 反応速度に対する攪拌の影響が認められる。しかし, 回転数

15 回と 30 回の差は無視できる程度で, 攪拌が十分はげしい時は攪拌の相違が反応速度

に及ぼす影響は無視してよいことがわかる。

2.4 温度の影響

pH を調節した懸濁液を3等分し、それぞれ 0°C, 20°C, 40°C で反応速度を測定した。結果はいずれの温度においても硫化水素について一次で、 k の値は表Ⅲ-4 のようになる。 $\log k$ と温度の逆数の関係は図Ⅲ-3 のようになり、どの pH でも $\log k$ と $1/T$

表 Ⅲ - 4

pH	$k \text{ min}^{-1}$			活性化エネルギー kcal/mol
	0°C	20°C	40°C	
3.1	0.0306	0.0822	0.183	7.6
3.5	0.0145	0.0303	0.0637	6.6
4.1	0.00628	0.0124	0.0245	5.8

註, $\text{Fe}(\text{OH})_3 \ 1 \times 10^{-3} \text{ mol}$

はほぼ直線関係をなす。この直線より見かけの活性化エネルギーを求めると表Ⅲ-4 の最後の列のようになる。どの pH でも活性化エネルギーは大差なく、数 kcal/mol の値を示す。

2.5 酸の種類と反応速度

以上の実験では pH の調節に硫酸を用いているが、他の酸を用いた場合反応速度がどのようになるかを見るため、塩酸あるいはリン酸で酸性にした場合について実験した。

塩酸を用いた場合は、塩化ナトリウムを大量 (0.7mol/l 程度) に加えても緩衝力が弱く、反応の進行に伴う pH の変化を抑えることはできなかった。また、反応速度は硫酸を用いた場合に比較してはるかに速やかで、硫化水素の濃度変化を追跡するのが困難なため、十分明確な結果を得ることができなかった。しかし、pH 3.4 以上では反応に伴って pH が相当変化しても $\log [\text{H}_2\text{S}]$ と t は比較的直線関係に近く、一次反応として求めた k の値は表Ⅲ-5 のようである。この範囲では k は pH にあまり影響されないようである。

つぎにリン酸で酸性にした場合は、リン酸塩を加えなくてもリン酸のみで pH は十分よく一定に保たれる。測定結果は硫化水素について一次であるが、硫酸、塩酸の場合に比較して反応速度は小さく、 k の値は表Ⅲ-6 に示すとうりである。硫酸を用いた場合とちがって pH が低いほど k が小さくなっている。

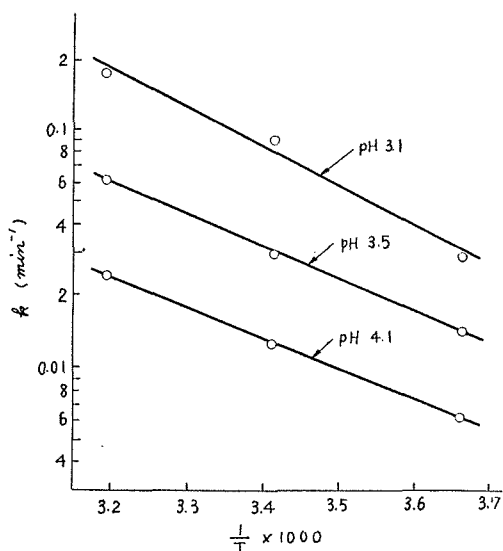


図 Ⅲ - 3

表 III - 5

pH	k min^{-1}
3.40 ~ 4.46	0.157
4.12 ~ 5.24	0.167

註, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 1×10^{-3} mol,
20°C

表 III - 6

pH	k min^{-1}
3.00	0.00402
3.50	0.00568
4.30	0.00816

註, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 1×10^{-3} mol,
20°C

2. 6 SO_4^{2-} , PO_4^{3-} の反応速度に及ぼす影響

水酸化第二鉄懸濁液を塩酸で酸性とし、微量の SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} を共存させた場合の反応速度を測定した。 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} に対して Cl^- を十分大量に存在させるため、懸濁液に塩化ナトリウム 20g を加え、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} をそれぞれ 0.1mol/l 硫酸ナトリウム溶液、0.1N 磷酸として所要量を添加し、0.1N 塩酸で pH を調節して実験した。

SO_4^{2-} の影響を表 III-7 に示す。 SO_4^{2-} の濃度が 1×10^{-3} mol/l ですでに k は著しく低下し、 SO_4^{2-} の濃度が増すにつれて k は減少している。しかし、 SO_4^{2-} が十分多くな

表 III - 7

pH	SO_4^{2-} $\times 10^3$ mol	k min^{-1}
3.5	0.0	0.157
"	1.0	0.0825
"	2.0	0.0520
"	3.0	0.0445
"	9.5	0.0328
"	19.0	0.0329

註, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 1×10^{-3} mol, 20°C

表 III - 8

pH	PO_4^{3-} $\times 10^3$ mol	k min^{-1}
3.5	0.0	0.157
"	0.066	0.0574
"	0.34	0.0137
"	0.66	0.00813
"	1.83	0.00569
3.1	5.34	0.00402

註, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 1×10^{-3} mol, 20°C

ると k はほぼ一定となる。

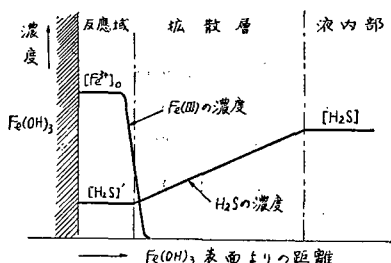
PO_4^{3-} の影響は表 III-8 に示す。この場合も SO_4^{2-} の時と同様なことが認められるが、 PO_4^{3-} は SO_4^{2-} よりもさらに影響が顕著で、わずか 6.6×10^{-5} mol/l で著しく k が低下している。このようなことから、2. 5 の磷酸で酸性にした場合 pH の低いほど k が小さいのは、磷酸塩を加えないので pH が低いほど PO_4^{3-} の濃度が高いためと考えられる。

3. 考 察

測定された反応速度が硫化水素について一次であること、水酸化第二鉄の表面積に比例すること、攪拌の影響を受けること、活性化エネルギーが数 kcal/mol 程度であること等の事実から、硫化水素の水酸化第二鉄の表面への拡散が反応を支配していると見られる。しかし、pH、共存イオンの種類、量等によって反応速度が異なる点から、水酸化第

二鉄あるいは溶存 Fe(III) の状態が反応に関係していると思われる。

いま、図Ⅲ-4のような反応機構を考える。すなわち水酸化第二鉄表面に接する反応域



図Ⅲ-4

中の Fe(III) の全濃度はその条件下の飽和濃度 $[\text{Fe}^{3+}]_0$ にあり、液の内部で濃度 $[\text{H}_2\text{S}]$ の硫化水素が濃度 $[\text{H}_2\text{S}]'$ の反応域に拡散して行き、ここで Fe(III) との反応が行なわれるとする。液内部より反応域への硫化水素の拡散速度は、硫化水素の mol 数を m とすれば一般に

$$\frac{dm}{dt} = k_1 \cdot A ([\text{H}_2\text{S}] - [\text{H}_2\text{S}]') \quad (3.1)$$

で表わされる。 k_1 は定数、 A は水酸化第二鉄の表面積である。Moldenhauer⁽¹⁷⁾ によれば、硫化水素による Fe^{3+} の還元反応は多くの場合両者についておのおの一次であるから、反応域において硫化水素が Fe(III) と反応して消失する速度は k_2' を速度定数とすれば

$$-\frac{dm}{dt} = k_2' \cdot A \cdot [\text{Fe}^{3+}]_0 \cdot [\text{H}_2\text{S}]' \quad (3.2)$$

となる。与えられた条件下では $[\text{Fe}^{3+}]_0$ は一定と考えれば、(3.2) 式は

$$\begin{aligned} -\frac{dm}{dt} &= k_2 \cdot A \cdot [\text{H}_2\text{S}]' \\ k_2 &= k_2' \cdot [\text{Fe}^{3+}]_0 \end{aligned} \quad (3.3)$$

と書くことができる。(3.1), (3.3) 式より、定常状態では

$$-\frac{d[\text{H}_2\text{S}]}{dt} = \frac{1}{V} \cdot \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot A}{k_1 + k_2} [\text{H}_2\text{S}] \quad (3.4)$$

が得られる。ここに V は液の全体積を表わす。 k_1, k_2, A, V は実験条件が定まればすべて一定値をとるから、(3.4) 式は

$$\begin{aligned} -\frac{d[\text{H}_2\text{S}]}{dt} &= k \cdot [\text{H}_2\text{S}] \\ k &= \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot A}{V(k_1 + k_2)} \end{aligned} \quad (3.5)$$

と表わすことができる。(3.5) 式は、水酸化第二鉄と硫化水素の反応が硫化水素について一次で、速度定数は水酸化第二鉄の表面積に比例することを示し、実験事実をよく表わしている。

つぎに、反応域における Fe(III) と硫化水素の反応すなわち k_2 について考察する。塩酸性で SO_4^{2-} が存在する場合、反応域中に存在するイオン種を Fe^{3+} , FeOH^{2+} , FeCl^{2+} , FeSO_4^+ とし^{*6} 各イオンが硫化水素で還元される速度定数をそれぞれ $k_{\text{Fe}^{3+}}$, $k_{\text{FeOH}^{2+}}$, $k_{\text{FeCl}^{2+}}$, $k_{\text{FeSO}_4^+}$, また Fe^{3+} と Cl^- , SO_4^{2-} との会合の平行平衡定数を $K_{\text{FeCl}^{2+}}$, $K_{\text{FeSO}_4^+}$

*6 厳密には Fe(OH)_2^+ , FeCl_2^+ , $\text{Fe(SO}_4)_2^-$ 等の高次の会合イオンも考えなければならないが、それぞれの会合定数の値⁽¹⁹⁾⁽⁵⁾⁽⁸⁾ より見て、この実験条件ではこれらのイオンの量は少ないと見られるので無視した。

とし、 Fe^{3+} 加水分解定数を K_H とすれば

$$k_2 = k_{\text{Fe}^{3+}}[\text{Fe}^{3+}] + k_{\text{FeOH}^{2+}}[\text{FeOH}^{2+}] + k_{\text{FeCl}^{2+}}[\text{FeCl}^{2+}] + k_{\text{FeSO}_4^+}[\text{FeSO}_4^+] \\ = \frac{[\text{Fe}^{3+}]_0(k_{\text{Fe}^{3+}} + k_{\text{FeOH}^{2+}} \cdot K_H/[\text{H}^+] + k_{\text{FeCl}^{2+}} \cdot K_{\text{FeCl}^{2+}}[\text{Cl}^-] + k_{\text{FeSO}_4^+} \cdot K_{\text{FeSO}_4^+}[\text{SO}_4^{2-}])}{1 + K_H/[\text{H}^+] + K_{\text{FeCl}^{2+}}[\text{Cl}^-] + K_{\text{FeSO}_4^+}[\text{SO}_4^{2-}]} \quad (3.6)$$

となる。 $K_H^{(16)}$, $K_{\text{FeCl}^{2+}}^{(6)}$, $K_{\text{FeSO}_4^+}$ の値より, pH 3.5, $[\text{SO}_4^{2-}] = 1 \times 10^{-2} \text{mol/l}$ における各イオン種の濃度を計算すると, FeSO_4^+ は全 Fe(III) の10%程度である。したがって, SO_4^{2-} の濃度がこれ以下の時は FeSO_4^+ として存在している Fe(III) は無視してさしつかえない。すなわち,

$$[\text{Fe}^{3+}] + [\text{FeOH}^{2+}] + [\text{FeCl}^{2+}]$$

$$= \frac{[\text{Fe}^{3+}]_0(1 + K_H/[\text{H}^+] + K_{\text{FeCl}^{2+}}[\text{Cl}^-])}{1 + K_H/[\text{H}^+] + K_{\text{FeCl}^{2+}}[\text{Cl}^-] + K_{\text{FeSO}_4^+}[\text{SO}_4^{2-}]} \doteq [\text{Fe}^{3+}]_0 \quad (3.7)$$

また, $k_{\text{FeSO}_4^+}$ は他のイオンの速度定数に比較して小さいと考えられるから, SO_4^{2-} の濃度が小さい時は(3.6)式の分子の最後の項は省略できる。このような時は

$$k_{\text{Fe}^{3+}} + k_{\text{FeOH}^{2+}} \frac{K_H}{[\text{H}^+]} + k_{\text{FeCl}^{2+}} \cdot K_{\text{FeCl}^{2+}}[\text{Cl}^-] = \alpha \quad (3.8)$$

$$1 + \frac{K_H}{[\text{H}^+]} + K_{\text{FeCl}^{2+}}[\text{Cl}^-] = \beta$$

とおけば(3.6)式は

$$k_2 = \frac{\alpha \cdot [\text{Fe}^{3+}]_0}{\beta} = a \cdot [\text{Fe}^{3+}]_0 \quad (3.9)$$

$$a = \frac{\alpha}{\beta}$$

となる。 α , β は SO_4^{2-} に無関係に実験条件が定まれば一定値をとるから, もし $[\text{Fe}^{3+}]_0$ も SO_4^{2-} の濃度に関係と考えれば, (3.5), (3.9) 式より k も SO_4^{2-} に影響されぬことになり, 実験事実と反する。それゆえ, $[\text{Fe}^{3+}]_0$ は SO_4^{2-} の濃度によって変化すると考えられる。

そこで, $[\text{Fe}^{3+}]_0$ と $[\text{SO}_4^{2-}]$ がどのような関係をなすかをしらべて見た。水酸化第二鉄 $1 \times 10^{-3} \text{mol}$, 塩化ナトリウム 20g を含む 500cc の懸濁液に既知量の 0.1mol/l 硫酸ナトリウム水溶液を加え, ガラス電極, 甘汞電極を挿入し, 20°C に保ってよく攪拌する。これに 0.1N 塩酸を滴加して目的とする pH に調節し, pH を監視しながら攪拌を続ける。

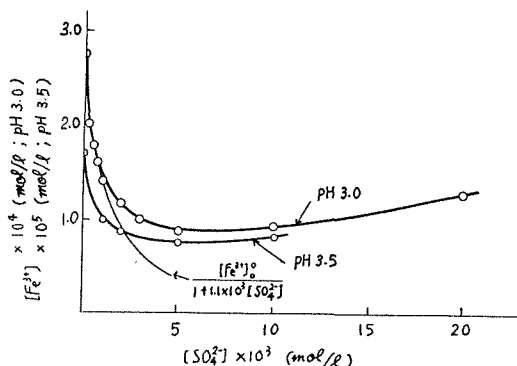


図 III - 5

2 hr 後に液を濾過し, 濾液中の Fe(III) をチオシアン化カリウムで呈色させ比色定量した。2 hr 後に Fe(III) が飽和に達していることは, 5 hr 後, 12hr 後にも Fe(III) の濃度に変化のないことで確認した。得られた結果を図 III-5 に示す。pH 3.0 では SO_4^{2-} を加えると $[\text{Fe}^{3+}]_0$ は急激に減少し, $[\text{SO}_4^{2-}] = 5 \times 10^{-3} \text{mol/l}$ 付近で極小となり, $[\text{SO}_4^{2-}]$ がさらに増加する

と $[\text{Fe}^{3+}]_0$ も徐々に増している。 $[\text{SO}_4^{2-}]$ が概略 $2 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ 以下では, $[\text{SO}_4^{2-}]$ と $[\text{Fe}^{3+}]_0$ の関係はほぼ

$$[\text{Fe}^{3+}]_0 = \frac{[\text{Fe}^{3+}]_0^0}{1 + b[\text{SO}_4^{2-}]} \quad (3.10)$$

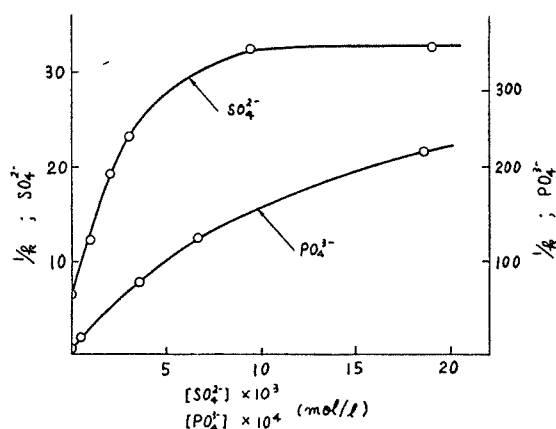
で表わされる。ここに, $[\text{Fe}^{3+}]_0^0$ は $[\text{SO}_4^{2-}] = 0$ における Fe(III) の全濃度を表わし, b は定数で 1.1×10^3 程度の値をとる。pH 3.5 では, Fe(III) の濃度が小さいため比色が困難で, 十分信頼できる結果とは言い得ないが, 図Ⅲ-5 に示したように pH 3.0 の場合と同様な傾向がある。それゆえ, pH 3.5 でも $[\text{Fe}^{3+}]_0$ と $[\text{SO}_4^{2-}]$ の関係は (3.10) 式で表わされたとすれば, (3.5), (3.9), (3.10) 式より

$$k = \frac{k_1 \cdot A \cdot a [\text{Fe}^{3+}]_0^0}{V \{k_1(1 + b[\text{SO}_4^{2-}]) + a[\text{Fe}^{3+}]_0^0\}} \quad (3.11)$$

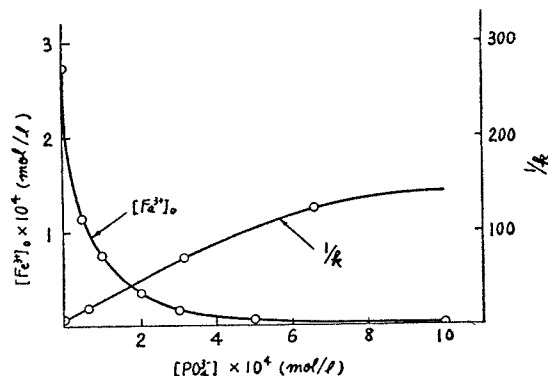
となり, これより

$$\frac{1}{k} = \frac{V}{k_1 \cdot A} + \frac{V}{A \cdot a [\text{Fe}^{3+}]_0^0} + \frac{V \cdot b}{A \cdot a [\text{Fe}^{3+}]_0^0} [\text{SO}_4^{2-}] \quad (3.12)$$

が得られる。この式は, $[\text{SO}_4^{2-}]$ が小さい時は $1/k$ と $[\text{SO}_4^{2-}]$ が直線関係にあることを示している。表Ⅲ-7 の測定値について $1/k$ と $[\text{SO}_4^{2-}]$ の関係を描いて見ると図Ⅲ-6



図Ⅲ-6



図Ⅲ-7

合と同様にして測定した $[\text{Fe}^{3+}]_0$ と $[\text{PO}_4^{3-}]$ の関係を図Ⅲ-6 および図Ⅲ-7 に示す。

のようになり, $[\text{SO}_4^{2-}]$ が $3 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ 程度までは両者は直線関係をなしていることがわかる。この直線の勾配は 6.34×10^{-3} , $[\text{SO}_4^{2-}] = 0$ において $1/k = 6.37$ であるから, この直線が (3.12) 式で表わされているならば

$$b \geq 1.01 \times 10^3$$

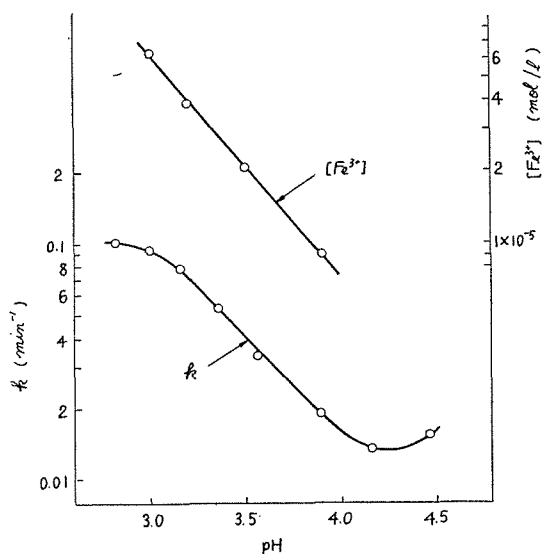
でなければならない。これは Fe(III) の濃度測定より得られた前記の値と矛盾のない結果である。

$[\text{SO}_4^{2-}]$ が $1 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ 以上では, $[\text{Fe}^{3+}]_0$ は徐々に増加するのに k はほぼ一定となっている。これは, $[\text{SO}_4^{2-}]$ が大きい時は FeSO_4^+ として存在する Fe(III) を無視することができず, (3.7) 以下の式が成立しないためと考えられる。すなわち, $[\text{Fe}^{3+}]_0$ の増加と同時に硫化水素と反応し難い FeSO_4^+ の量も増加するので, 反応速度はほとんど変化しないと考えられる。

PO_4^{3-} が存在する場合の $1/k$ と $[\text{PO}_4^{3-}]$ の関係および SO_4^{2-} の場

PO_4^{3-} による $[\text{Fe}^{3+}]$ の減少は SO_4^{2-} の場合よりもさらに顕著で、 10^{-4}mol/l 程度の PO_4^{3-} で $[\text{Fe}^{3+}]_0$ は大きく減少している。両曲線を比較すると、 $[\text{Fe}^{3+}]_0$ と k がよい平行関係にあることがわかる。

2. 1 の pH と反応速度の関係では、各測定点の実験条件は pH ばかりではなく SO_4^{2-} の濃度も大きく異なり、また、 $[\text{SO}_4^{2-}]$ も必ずしも十分小さいとは言えないので、pH の変化に伴う $[\text{Fe}^{3+}]_0$ と k の関係は上述の場合のように簡単に示されるとは限らない。しかし、反応速度測定の際もできるだけ同じ条件で測定した pH と $[\text{Fe}^{3+}]_0$ の関係は図Ⅲ-8のようで、 $[\text{Fe}^{3+}]_0$ と k の間により平行関係が見られる。したがって、この場合も少なくとも定性的には溶存全 Fe(Ⅲ)の濃度が反応速度に直接関係していると見ることができる。なお、pH 3.1 以下では pH が低下しても k はそれほど増加していないが、これはこのような低い pH では溶存している Fe(Ⅲ)が無視できない量に達し、残存する水酸化第二鉄がかなり少なくなっているためと考えられる。



図Ⅲ-8

4. 要 旨

硫化水素による水酸化第二鉄の還元速度を測定し、つぎのような事実を見出した。

(1) 硫化水素について一次である。

(2) 速度定数 k は水酸化第二鉄の表面積に比例する。

(3) 反応速度は攪拌の影響を受ける。

(4) pH の低いほど反応速度が大きい。

(5) Cl^- は反応速度にほとんど影響がないが、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} は微量でも著しく反応速度を減少させる。 SO_4^{2-} の濃度が小さい時は $[\text{SO}_4^{2-}]$ と $1/k$ は直線関係をなし、 $[\text{SO}_4^{2-}]$ が大きい時は k は一定となる。 PO_4^{3-} についても同様な関係がある。

この反応の機構として、液内部より水酸化第二鉄表面への硫化水素の拡散、水酸化第二鉄表面付近における溶存 Fe(Ⅲ)の反応の二段階を考え、水酸化第二鉄表面付近の反応に対する pH、共存イオン等の影響を検討した。その結果、pH、共存イオン等が Fe(Ⅲ)の濃度に著しい影響を与えることが明らかとなり、これらの結果から導びかれた反応速度式により得られた実験事実がよく説明できることを見出した。

IV アルカリ性における水酸化第二鉄と硫化水素の反応*7

十分高いアルカリ性では Fe^{3+} の濃度が極めて小さくなるため、水酸化第二鉄と硫化水

*7 この項は熊井によっておこなわれたものである。

素の反応で硫化鉄が生成しないことは第1報^(*)で指摘した。したがって、硫化水素のある濃度に対して硫化鉄が生成し得る限界の pH がわかれば硫化第二鉄^{*8}の溶解積を求めることができる。もちろん、硫化第二鉄の生成を水酸化第二鉄沈澱の変色で判定する等の実験法の不完全さのため、十分精密な値が得られることは期待できないが、既発表の数値と比較して見るのは興味ある問題である。

この問題に関連してつぎのような事実が知られている。アルカリ性の水酸化第二鉄懸濁液いわゆる Ferrox 脱硫液で硫化水素を含有する石炭ガスを洗滌すると、脱硫液はたしかに硫化水素を吸収しているにもかかわらず、その直後には液は外観上何等変化がなく、硫化鉄の生成が認められないが、そのまま放置すると数分～数十分後に黒変し、硫化鉄が生成するのがわかる。すなわち、アルカリ性では水酸化第二鉄と硫化水素の反応が非常に緩慢となる。その原因としては、脱硫液中の不純物あるいは石炭ガス中のある成分が硫化鉄の生成を妨げるのではないかと考えられるが、後に述べるように十分純粋な物質を用いて実験しても同じ現象が現われることから、この現象も Fe^{3+} の濃度が極めて小さい事実に基づいて説明することができる。

一方、強アルカリ性で水酸化第二鉄に硫化水素あるいは可溶性硫化物を加え硫化鉄を生成させると、生じた沈澱は濃緑色を呈し、上澄液は美しい深緑色に着色することは以前から知られている。Ostwald⁽²⁰⁾は、第一鉄塩溶液に硫化アンモニウムを加えれば、含水硫化鉄の黒色沈澱を生じ、このものの微細に分散したものは緑黒色を呈し、鉄の検出法として非常に鋭敏であると言っている。de Koninck⁽²¹⁾は、この呈色反応は Fe(III) とフェロシアン化カリウムの反応と同程度に鋭敏で、緑色は硫化第一鉄のコロイドであると言っている。Konschegg と Malfatti⁽²²⁾は de Koninck の説に反対し、緑色の液は特殊な硫化鉄(氏等は "lösliche Eisensulfid" と呼んでいる)の真の溶液で、lösliche Eisensulfid は $(\text{NH}_4)_2\text{S} \cdot \text{Fe}_2\text{S}_3$ のような組成を有すると言っている。また、Mecklenburg と Rodt⁽²³⁾は、第二鉄塩に硫化ナトリウムあるいは第一鉄塩に多硫化ナトリウムの過剰を加える時は、 $\text{Na}_2\text{S} \cdot \text{Fe}_2\text{S}_3$ の組成を有する Sulfoferrit を沈澱し、このもののコロイド溶液が緑色を呈すると述べている。

しかし、いずれの研究者もどのような根拠に基づいて、それぞれの結論を下したかはあまり明確にしていない。それゆえ、この問題についても二、三の実験を行なって見た。

1. 実験方法および実験結果

1.1 硫化第二鉄生成限界の pH

よく水洗した水酸化第二鉄に窒素を通して酸素を除去し、炭酸ナトリウムを加えてアルカリ性とし、当量の2～3倍の硫化水素水溶液を加え、密栓して時々振盪しながら放置する。硫化水素を加えても最初は水酸化第二鉄の色は全く変化せず、炭酸ナトリウムおよび硫化水素の量等によって異なるが10min～1hr 後位から変色が認められはじめ、しだいに黒色が濃くなって行く。変色が明らかに認められるまでの時間は、炭酸ナトリウムの多いほど、硫化水素の少ないほど長い。

*8 第2報⁽⁴⁾で述べたように、十分なアルカリ性では硫化第二鉄のみが生ずると見てよい。

同様な実験をアルカリとして水酸化ナトリウムを用いて行なった場合も同じ現象が認められる。特に、水酸化ナトリウムを十分に加えると、長時間放置しても黒変が認められない。

いずれの場合も、硫化水素を加えた直後と明らかに硫化鉄が生成した後の液の pH を測定して見ると、その間 pH は全く変化していないことがわかった。

このような事実から、硫化鉄の生成の遅延は第三の物質の影響あるいは何等かの原因による pH の変化のためではないことは明らかである。前述のように、強アルカリ性では水酸化第二鉄と平衡にある Fe^{3+} の濃度は極めて小さく、したがって水酸化第二鉄が溶解する場合の溶解速度も小さいものと推定される。それゆえ、硫化鉄の生成が水酸化第二鉄表面近傍の溶液相でおこるものとすれば、硫化鉄の生成は水酸化第二鉄の溶解速度で支配され、強アルカリ性ではきわめて徐々に硫化鉄が生成されることになる。

このような機構で硫化鉄が生成するならば、pH が高く Fe^{3+} の濃度が十分低ければ、溶解積の法則にしたがって硫化鉄が生成しないことになり、また、硫化鉄生成限界の pH が求められれば硫化第二鉄の溶解積が計算されるはずである。第 1 報⁽³⁾ においてもこの考えに基づいて硫化第二鉄の溶解積を求めたが、これをさらに確認するためにつぎのような実験を行なって見た。

よく洗浄した水酸化第二鉄懸濁液を 4～5 等分して小フラスコ入れ、窒素を通して酸素を除去し、濃度既知の硫化水素水の一定量を加え、密栓して時々振盪しながら 1 日間放置し、硫化水素を加えなかった懸濁液と比較して水酸化第二鉄が変色しているか否かを見る。実験結果の一例を示すと表Ⅳ－1、Ⅳ－2 のようである。この表より、この条件下では、アルカリとして水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウムのいずれを用いた場合も硫化第

表Ⅳ－1 水酸化ナトリウムを用いた場合

全液量 cc	$\text{Fe}(\text{OH})_3$ $\times 10^4 \text{ mol}$	0.1N NaOH cc	H_2S $\times 10^5 \text{ mol}$	pH	硫化鉄の生成 + 生成 - 生成しない ± 判然としない
45.0	2.5	3.0	3.2	11.15	+
"	"	4.0	"	11.22	±
"	"	5.0	"	11.40	-
"	"	6.0	"	11.67	-

表Ⅳ－2 炭酸ナトリウムを用いた場合

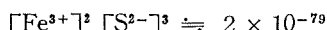
全液量 cc	$\text{Fe}(\text{OH})_3$ $\times 10^4 \text{ mol}$	1.25N Na_2CO_3 cc	H_2S $\times 10^5 \text{ mol}$	pH	硫化鉄の生成 + 生成 - 生成しない ± 判然としない
45.0	2.5	5.0	3.2	11.30	+
"	"	8.0	"	11.05	+
"	"	10.0	"	11.08	+
"	"	12.0	"	11.02	±

二鉄の生成限界の pH は 11.2 と推定される。この値から

$$[\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3 = 3.8 \times 10^{-38}$$

$$\text{H}_2\text{S}; K_1 = 9.1 \times 10^{-8}, K_2 = 1.2 \times 10^{-15}$$

を用いて



が得られる。この値は Jellineck ら⁽²⁶⁾ の 10^{-88} よりやや大きいが、本実験ではさらに高い pH でも長時間放置すれば硫化鉄の生成がおこり得る可能性もあること、放置中に硫化水素が逸散、酸化等で減少しているかもしれないこと等を考えれば、 2×10^{-79} 硫化第二鉄の溶解積の上限を与えると見られる。また、水酸化第二鉄の性質、状態等の差等の相違によっても相当な差が生ずることもあり得るので、この結果は Jellineck らの値と矛盾するものではないと思われる。

このようにして、水酸化第二鉄がいったん溶解した後、硫化水素と反応して硫化鉄が生成すると言う機構は、アルカリ性における水酸化第二鉄と硫化水素の反応をよく説明することができる。

1. 2 Sulfoferrit の生成

よく洗浄した一定量の水酸化第二鉄にあらかじめヨード滴定で濃度を定めた 0.5mol/l 硫化ナトリウム溶液の種々の量を加え、しばらく振盪した後濾過し、沈澱および溶液の状態を観察する。硫化ナトリウムの量が硫化第二鉄生成に対する当量以下の時は、沈澱は純黒色、濾液は無色である。硫化ナトリウムが当量以上になると、しだいに沈澱は緑黒色ゲル状になって濾過が困難となり、濾液は緑色を呈するようになる。硫化ナトリウムの量が多いほど呈色は鮮やかで、水酸化第二鉄にあらかじめ水酸化ナトリウムを加えてアルカリ性にしておくと特に著しく呈色する。

この緑色の濾液に塩化ナトリウム、硫酸ナトリウム、塩化アンモニウム等の塩類を大量に加えると、緑色は消失し黒褐色のわずかな濁りを生ずる。また、あらかじめ水酸化第二鉄にこれらの塩類を加えておくと、硫化ナトリウムを当量以上に加えても沈澱は黒色微粉状で、濾液は無色あるいはわずかに黒褐色に濁る程度である。この黒色沈澱を濾過、洗浄すると、しだいにゲル状に膨潤して緑黒色になるとともに、濾紙を通った洗液は緑色を呈するようになる。稀薄な水酸化ナトリウム溶液、アンモニア水等で洗浄した場合も同様な現象を呈する。

これらの緑色液は常に Tyndall 現象を示すことが認められる。

水酸化第二鉄に当量以上の硫化ナトリウムを加えた時の沈澱は、上記のような性質があるため濾過、洗浄が困難で、沈澱を直接分析して組成をきめることはできない。そこで、水酸化第二鉄に既知量の硫化ナトリウムを加え、濾液中に残留する硫化ナトリウムを定量して鉄と結合した S^{2-} の量を求めた。水酸化第二鉄 $1.0 \times 10^{-3} \text{mol}$ 、塩化ナトリウム 10g、1N 水酸化ナトリウム 10cc、水 50cc を 100cc のメスフラスコに入れ、あらかじめヨード滴定で濃度を定めた 0.5mol/l 硫化ナトリウム水溶液 10cc を加え、刻線まで水を充たし、時々攪拌しながら 1 hr 放置する。のち液を濾過し、濾液 10cc を採りヨード滴定で残留する硫化ナトリウムの量を求める。その結果は $\text{Fe}(\text{III})$ 1g.atom と結合した硫黄は 1.68 ~ 1.90、平均 1.77g.atom で、明らかに Fe_2S_3 に相当するよりも多くの硫黄が結合している。しかし、完全には $\text{Na}_2\text{S} \cdot \text{Fe}_2\text{S}_3$ まではなっておらず、 Fe_2S_3 と $\text{Na}_2\text{S} \cdot \text{Fe}_2\text{S}_3$ の間で止まっている。このことは Mecklenburg と Rodt が Fe_2S_3 に相当するよりもはるかに大量の硫化ナトリウムを加えなければ完全に Sulfoferrit にはならないと言っていることと一致する。

このようにして

(i) 水酸化第二鉄 1 mol に対して硫化ナトリウムが 1.5 mol 以下の時は沈澱、濾液ともに緑色を呈しない。緑色を呈するのは硫化ナトリウムが 1.5 mol 以上の場合にかぎる。

(ii) 緑色の溶液に多量の塩類を加えると凝結をおこし、また、凝結した沈澱は水洗すると解膠する。

(iii) 緑色の溶液は Tyndall 現象を示す。

(iv) 水酸化第二鉄に硫化ナトリウムを過剰に加えると生じた沈澱は $\text{Na}_2\text{S} \cdot \text{Fe}_2\text{S}_3$ に近い組成を有する。

之等の事実から、緑色の溶液は Mecklenburg と Rodt の言うように Sulfoferrit のコロイド溶液であると考えられる。

なお、Sulfoferrit については古く Faktor⁽²⁴⁾ の研究がある。それによると、鉄屑とチオ硫酸ナトリウムを混合して赤熱すると $\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{S}_4$ の組成を有する暗緑色の結晶を生じ、このものはただちには水に溶けないが、空气中に放置すると結晶が崩壊し、水に溶けて深緑色を呈するようになる。この事実からも上述の緑色の原因が Fe_2S_3 ではなく Sulfoferrit にあることが裏づけられる。

2. 要 旨

アルカリ性では、水酸化第二鉄と硫化水素より硫化鉄を生成する反応は非常に遅く、十分高い pH では硫化鉄は全く生成しない。これは、アルカリ性では Fe^{3+} の濃度が極端に小さいので、硫化鉄が生成し難くなるためと考えられる。硫化鉄の生成する限界の pH を決定し、それより硫化第二鉄の溶解積を求めると、一般に採用されている値と満足すべき一致を見た。

アルカリ性で生じた硫化鉄の沈澱は暗緑色を呈し、上澄液は深緑色に着色する現象は、沈澱も液もともにコロイドの性質を示し、また、沈澱は Fe_2S_3 に相当するよりも多くの硫黄を含むことから、 $\text{Na}_2\text{S} \cdot \text{Fe}_2\text{S}_3$ のような Sulfoferrit のコロイドによるものと考えるのが妥当である。

V 硫化鉄の空気による酸化

硫化鉄の空気による酸化は、工業用ガス中の硫化水素の除去に応用されているため、古くより多くの研究があるが、そのほとんどが乾式脱硫法の硫化鉄の再生すなわち固相—気相反応としての硫化鉄の空気酸化に関するものである。⁽²⁵⁾ 水中に懸濁した硫化鉄の空気による酸化は、フェロックス脱硫法の再生反応として工業上応用されているが、この反応に関する基礎的研究としては現在ほとんど見るべきものがない。本研究では種々な条件下でこの反応の速度を測定し、反応の機構を明らかにしようとした。

1. 実 験

1.1 試 薬

水酸化第二鉄、硫化水素等は第1報⁽³⁾と同様なものを使用した。滴定に用いるヨード、チオ硫酸ナトリウム、塩化亜鉛、塩酸等はそれぞれ市販純品を使用した。

1.2 実験方法

1.2.1 装置；使用した実験装置の概略を図 V-1 に示す。送風器(1)より送られる空気は空ビン(2)、水酸化ナトリウム(5)、塩化カルシウム(6)を通り、蛇管(8)で予熱され

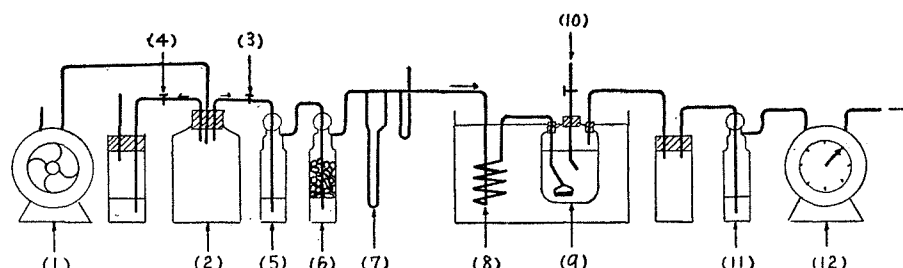


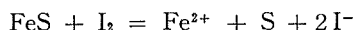
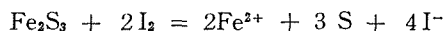
図 V - 1

反応器(9)に入る。反応器は 500cc 三口フラスコで、この中に 500cc の硫化鉄懸濁液が入っている。反応器中の空気出口にはガラス濾板を用い、微細な気泡が出るようにしている。管(10)よりコックを開いて液をとり出すことができ、一定時間ごとに一定量の液をとり出し、液中の硫化鉄の量を求める。反応器には攪拌器をつけず、気泡による攪拌のみとした。反応器を出る空気は水酸化ナトリウム水溶液(11)、湿式ガスメーター(12)を通過して放出される。空気の流量は主コック(3)および側路コック(4)で調節し、オリフィス流量計(7)および湿式ガスメーターで測定した。

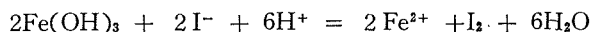
1.2.2 硫化鉄の製法；所要量の水酸化第二鉄を含む懸濁液 500cc を反応器に入れ、窒素を通じて酸素を除去した後硫化水素—窒素混合気体を十分通して水酸化第二鉄を硫化鉄に変える。この際の過剰の硫化水素は、後述のように空気送入の初期に急速に大部分が放出されるので、特に除去することは行なわなかった。また、水酸化第二鉄の一部分のみを硫化鉄に変える場合は、濃度既知の硫化水素—窒素混合気体の一定量を導入した。

1.2.3 硫化鉄の分析方法；100cc のフラスコに 1mol/l 塩化亜鉛溶液 1cc, 1N 塩酸 10cc を入れ、窒素を通じて酸素を除去し密栓しておき、これに 10cc の反応液を採取してすばやく加え、密栓してよく攪拌する。つぎにヨウ化カリウム 0.5g を加え、攪拌して 5min 放置し、0.01N ヨード溶液 10cc を加え、よく攪拌して 5min 放置後過剰のヨードを 0.01N チオ硫酸ナトリウムで滴定する。

硫化鉄とヨードの反応は次式で表わされる。



ゆえに、硫化鉄が硫化第二鉄、硫化第一鉄のいずれでも、反応したヨード 2 原子に対し硫化鉄態の鉄 1 原子が存在していたことになる。また、水酸化第二鉄が存在している時は



の反応で水酸化第二鉄 1 分子より 1 原子のヨードを遊離する。したがって、最初 a mol の水酸化第二鉄が液中にあり、この中の x 部分が硫化鉄に変化している時、ヨウ化カリウムの過剰と b g.atom のヨードを加えて反応させ、過剰のヨードをチオ硫酸ナトリウムで滴定して c g.atom であったとすれば、ヨードについて

$$(a - x) + b - 2x = c$$

の関係が成立する。それゆえ

$$x = \frac{a + b - c}{3}$$

で硫化鉄として存在している鉄が求められる。

2. 実験結果

2.1 空気流量と酸化速度

水酸化第二鉄 $1 \times 10^{-3} \text{ mol}$ を含む pH 6.0~7.0 の懸濁液を反応器に入れ，硫化水素を十分通して完全に硫化鉄とし， 20°C に保って種々な流量で空気を通し，硫化鉄量の時間的变化をしらべた。測定結果の一例を図 V-2 に示す。空気を通ずると最初数分で急激

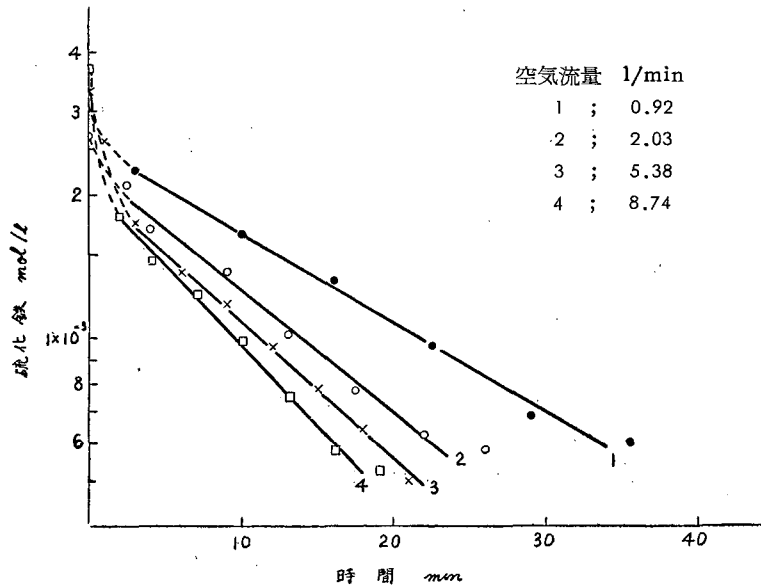


図 V-2

に硫化鉄量が減少するように見えるが，これは溶存硫化水素が急速に空気中で追出されるのがヨード滴定に現われているものと考えられる。それ以後は，残存硫化鉄量の対数と時間はほぼ直線関係をなす。そこで，反応速度は硫化鉄について一次であるとして速度定数 k を求めて見ると表 V-1 のようになる。また，空気流量と速度定数の関係を図示すれば

表 V-1

流 量 l/min	k min^{-1}	流 量 l/min	k min^{-1}
0.92	0.0521	5.38	0.0695
0.99	0.0558	5.53	0.0770
2.03	0.0591	5.76	0.0728
2.98	0.0629	6.22	0.0744
3.13	0.0642	8.74	0.0784
3.96	0.0686	9.04	0.0749
5.10	0.0698		

図 V-3 のようになる。流量が 6 l/min 程度までは k は流量の増加とともに増大しているが，それ以上の流量では k の増加はゆるやかとなり，流量が十分大きくなれば k は

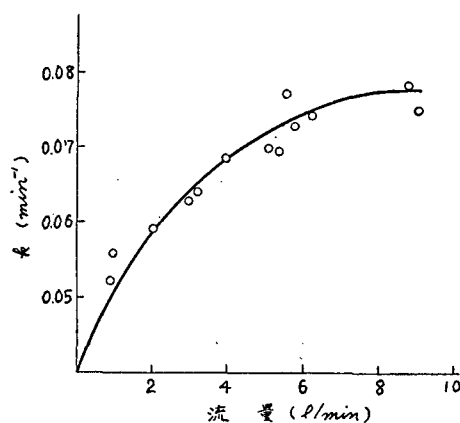


図 V - 3

一定値に近づく傾向を示す。

2.2 温度と酸化速度

水酸化第二鉄 $0.5 \times 10^{-3} \text{ mol}$ を含む懸濁液を 20°C に保って硫化水素を通じて硫化鉄とし、これを $0 \sim 40^\circ\text{C}$ の所要の温度に保って空気を通じ、酸化速度を測定した。空気流量は 5 l/min 前後とした。いずれの温度でも、硫化鉄量の対数と時間はほぼ直線関係をなし、一次反応として求めた速度定数と温度の関係は表 V-2 のとおりである。温度の上昇とともに酸化速度は大きくなっている。

表 V - 2

温 度 $^\circ\text{C}$	0.3	10.2	20.0	29.8	39.8
$k \text{ min}^{-1}$	0.024	0.037	0.056	0.090	0.153

空気と水が接触している時、温度が異なれば酸素の飽和濃度が異なるので上に得られた k と温度について Arrhenius の関係を見るのは必ずしも妥当とは言えないが、 $\log k$ と $1/T$ の関係を書いて見ると図 V-4 のようになり両者はほぼ直線関係をなす。これより見

かけの活性化エネルギーを求めると 7.1 kcal/mol が得られる。

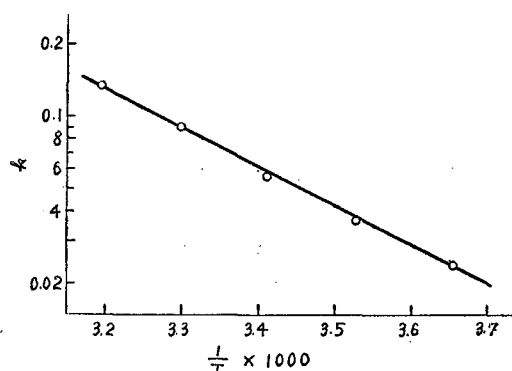


図 V - 4

2.3 酸素の分圧と酸化速度

硫化鉄 $1 \times 10^{-3} \text{ mol}$ を含む懸濁液に 20°C で空気あるいは酸素-窒素混合気体を通じた時の酸化速度を測定した。一次反応としての速度定数は表 V-3 のようである。流量が同一で酸素の濃度が異なる時は、速度定数は酸素の濃度にはほぼ比例する。また、

酸素の濃度と流量の積すなわち一定時間に液に送りこまれる酸素の量が等しい時は、酸素の濃度が大きく異なっても速度定数はそれほど変化しない。

表 V - 3

酸素の濃度 vol %	流 量 l/min	k min^{-1}	酸素の%の比	k の 比
7	1	0.0118	} 1 : 3	1 : 2.7
21	1	0.0316		
7	2	0.0156	} 1 : 3	1 : 2.8
21	2	0.0445		
21	0.7	0.0255		

2. 4 酸化をくり返した時の酸化速度

水酸化第二鉄 $1 \times 10^{-3} \text{mol}$ を硫化鉄に変え、 20°C で酸化速度を測定し、完全に水酸化第二鉄が再生した後ふたたび硫化水素を加えて硫化鉄とし、さらに酸化速度を測定する。これを3回くり返した。一次反応として得られた k の値は表 V-4 のようになる。3回までの酸化では、酸化速度はほとんど一定であることがわかる。

表 V - 4

	流 量 l/min	k min^{-1}
第1回 酸化	4.01	0.0639
2	4.65	0.0625
3	4.17	0.0639

2. 5 不完全硫化物の酸化速度

上述の実験では、水酸化第二鉄に十分大量の硫化水素を加えて完全に硫化鉄に変えたもの（完全硫化物と称する）について酸化速度を測定したが、つぎに水酸化第二鉄に当量以下の硫化水素を加えて部分的に硫化鉄に変えたもの

（不完全硫化物と称する）について酸化速度を測定して見た。水酸化第二鉄に濃度既知の硫化水素-窒素混合気体の一定量を加えて不完全硫化物とし、 20°C で空気を通じて酸化させた。得られた一次反応としての速度定数は表 V-5 のとおりである。この表の硫化度は、水酸化第二鉄が硫化鉄に変化した割合を示す。不完全硫化物の酸化速度は常に完全硫化物の酸化速度よりも大きく、同一の実験条件では硫化度の低いほど再生速度が大きいことがわかる。

つぎに、一度硫化鉄を酸化して得られた再生水酸化第二鉄を部分的に硫化鉄に変え、酸化速度を測定した。得られた一次反応の速度定数を表 V-6 に示す。この場合は速度定数は硫化度に無関係にほぼ一定の値を示している。

表 V - 5

$\text{Fe}(\text{OH})_2$ $\times 10^3 \text{ mol}$	最初の硫化鉄 $\times 10^3 \text{ mol}$	硫 化 度 %	流 量 l/min	k min^{-1}
2.00	2.00	100	1.97	0.043
"	1.78	89	1.97	0.052
"	1.38	69	2.05	0.087
"	1.06	53	2.02	0.103
"	0.89	45	2.02	0.147
"	0.65	33	2.03	0.245
1.00	0.67	67	3.70	0.092
"	0.48	48	3.57	0.194
"	0.37	37	3.64	0.337
0.50	0.50	100	4.85	0.073
"	0.38	76	4.62	0.098
"	0.26	52	4.81	0.171
"	0.14	28	4.46	0.550

表 V - 6

$\text{Fe}(\text{OH})_3$ $\times 10^3 \text{ mol}$	最初の硫化鉄 $\times 10^3 \text{ mol}$	硫 化 度 %	流 量 l/min	k min^{-1}
1.00	1.00	100	4.65	0.0625
"	0.96	96	4.18	0.0639
"	0.90	90	3.91	0.0639
"	0.75	75	4.56	0.0611
"	0.54	54	4.46	0.0611

2. 6 空気流量と気泡表面積の関係

以上の実験結果より見て、気泡より液中への酸素の移動が硫化鉄の酸化速度の一つの段階をなしていると考えられる。すなわち、液中に存在する気泡の全表面積が酸化速度に密接な関係を有すると思われる。そこで、実験条件により気泡表面積がどのように変化するかの一例として、空気流量と気泡表面積の関係を求めて見た。20°C に保たれた水槽の中にガラス濾板より一定流量で空気を放出させ、ストロボ放電管で瞬間的に照明して気泡の状態を写真撮影する。得られた写真について個々の気泡の直径を測定し、気泡直径分布、平均気泡直径、全気泡表面積を求めた。

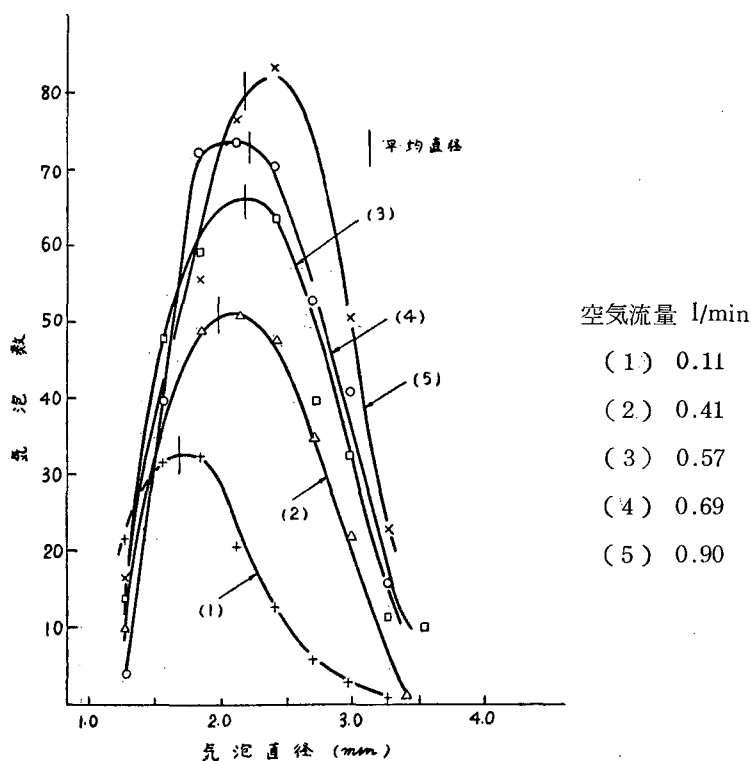


図 V - 5 , 1

気泡直径分布は図 V - 5 に示す。いずれの流量でも気泡直径は比較的狭い範囲に分布

し、流量の増加とともに分布極大がわずかに増大していることがわかる。平均直径および全表面積は図 V-6 に示す。平均直径は流量の増加とともに大きくなるが、流量が特に小

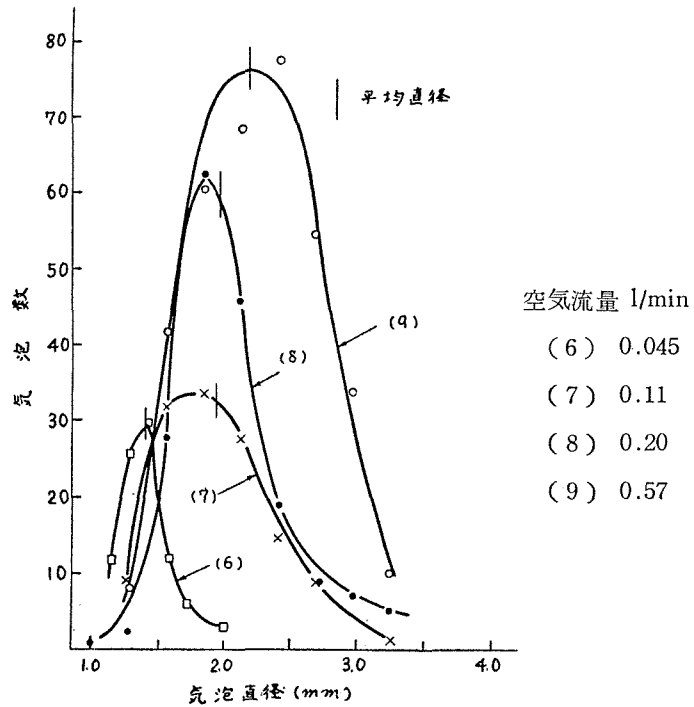


図 V - 5, 2

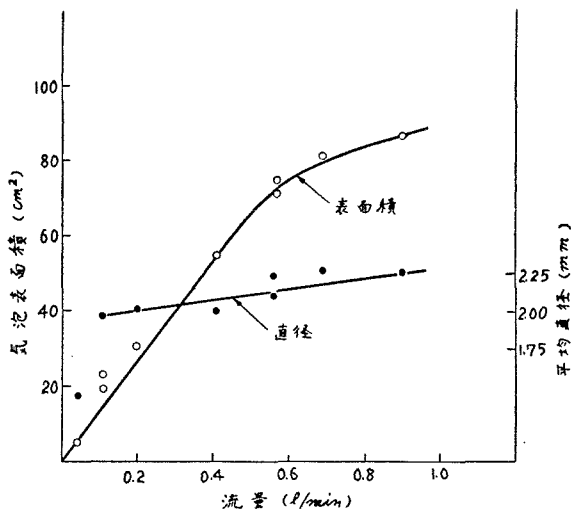


図 V - 6

さい場合を除けば、平均直径に対する流量の影響は顕著ではなく、ほぼ 2 mm 程度の平均直径を示す。全気泡表面積は流量が 0.6 l/min 程度まではほぼ流量に比例して増加しているが、それ以上の流量では表面積の増加はゆるやかとなる。これは、流量が大きく気泡の分布が密になると、写真撮影の際気泡が重なり合うので、見かけの気泡数が実際よりも少なくなるためではないかと考えられる。それゆえ、この実験の流量の範囲では気泡の全表面積は空気流量に比例すると見ることができる。

3. 考 察

液中の気泡より気液界面を通して酸素が液に溶解する速度は、一般に次式で表わされる。

$$\left(\frac{dm}{dt}\right)_1 = k_1 \cdot A_1 \cdot (C_p - C) \quad (5.1)$$

m ; 酸素の mol 数

k_1 ; 定数

A_1 ; 気泡表面積

C_p ; 空気中の酸素の分圧 p に対する液の飽和濃度

C ; 時間 t における液中の酸素の濃度

液中に溶解した酸素が硫化鉄との反応により消失する速度は次式で表わされるとする。

$$\left(\frac{dm}{dt}\right)_2 = -k_2 \cdot A_2 \cdot C \quad (5.2)$$

k_2 ; 定数

A_2 ; 硫化鉄の表面積

したがって、液中の酸素の濃度の変化は、 V を液の体積とすれば

$$\frac{dm}{dt} = V \frac{dC}{dt} = k_1 \cdot A_1 (C_p - C) - k_2 \cdot A_2 \cdot C \quad (5.3)$$

$t = 0$ において $C = 0$ として (5.3) 式を解いて

$$C = \frac{k_1 \cdot A_1 \cdot C_p}{k_1 \cdot A_1 + k_2 \cdot A_2} \left[1 - \exp \left\{ - (k_1 \cdot A_1 + k_2 \cdot A_2) \frac{t}{V} \right\} \right] \quad (5.4)$$

この式によれば、 $t = \infty$ において酸素の濃度は定常状態となる。定常濃度を C_o とすれば

$$C_o = \frac{k_1 \cdot A_1 \cdot C_p}{k_1 \cdot A_1 + k_2 \cdot A_2} \quad (5.5)$$

となる。空気を通じはじめてより、酸素の濃度が定常濃度の α 倍 ($1 > \alpha > 0$) となるまでの時間を t_α とすれば

$$\alpha = 1 - \exp \left\{ - (k_1 \cdot A_1 + k_2 \cdot A_2) \frac{t_\alpha}{V} \right\}$$

であるから、これより

$$t_\alpha = - \frac{V}{k_1 \cdot A_1 + k_2 \cdot A_2} \ln (1 - \alpha) \quad (5.6)$$

この実験の精度より考えて、 $\alpha = 0.9$ 程度ではほぼ定常状態と見なし得る。第1報で述べたように、純水 ($A_2=0$) 300cc に対し、硫化水素を含む気体を 50cc/min で通ずる時は、約 30min で硫化水素について $\alpha = 0.9$ となる。 k_1 が硫化水素についても酸素についても同程度の値をとるものとすれば、本実験の $V = 500$ cc, 硫化鉄存在 ($A_2 > 0$), 流量 500 cc/min 以上では、(5.6) 式より見て数分以内で $\alpha = 0.9$ に達するものと思われる。したがって、空気を通じはじめた直後を除いては、液中の酸素は定常状態にあるとして取り扱うことができる。この時硫化鉄の酸化速度は(5.2), (5.5) 式より

$$\frac{dM}{dt} = -k_2 \cdot A_2 \cdot C_o = - \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot A_1 \cdot A_2 \cdot C_p}{k_1 \cdot A_1 + k_2 \cdot A_2} \quad (5.7)$$

M ; 硫化鉄の mol 数

k_3 ; 定数

となる。

・ 空気流量が十分大きい時は $k_1 \cdot A_1 \gg k_2 \cdot A_2$ であるから, (5.7) 式は

$$\frac{dM}{dt} = - k_3 \cdot A_2 \cdot C_p \quad (5.8)$$

となり, もし硫化鉄の表面積が硫化鉄量に比例すると仮定すれば

$$\frac{dM}{dt} = - k_3' \cdot C_p \cdot M \quad (5.9)$$

k_3' ; 定数

となる。この式は, 空気中の酸素の分圧が一定の時は反応速度は硫化鉄量について一次であることを示している。

空気流量が十分小さい時は $k_1 \cdot A_1 \ll k_2 \cdot A_2$ であるから, (5.7) 式は

$$\frac{dM}{dt} = - \frac{k_1 \cdot k_3}{k_2} A_1 \cdot C_p \quad (5.10)$$

となる。2.6 の実験結果によると, 気泡表面積は流量 v に比例すると考えてよいから, (5.10) 式は

$$\frac{dM}{dt} = - \frac{k_1 \cdot k_3'}{k_2} v \cdot C_p \quad (5.11)$$

k_3' ; 定数

となり, C_p が一定の時は酸化速度は硫化鉄量に無関係に空気流量に比例する。2.1 の実験結果を見ると, 流量が 6 l/min 以上では硫化鉄について一次で, 速度定数は流量に無関係で (5.9) 式が成立していることを示している。しかる時は, (5.11) 式が成立するのは流量が数 10cc/min 以下の時と推定される。それゆえ, 流量が 0.5~6 l/min では酸化速度は (5.7) 式で表わされ, 厳密には硫化鉄について一次とはならないはずである。しかし, 実験の精度から言って図 V-2 のようにこの範囲でもほぼ一次反応と見なし得るものと考えられる。

いま, この流量の範囲で反応速度を近似的に硫化鉄について一次と見て各流量について求めた k の値は, 残存硫化鉄量が同一の状態と比較した反応速度に比例すると見られる。それゆえ, 近似的に一次反応とした時の速度定数と空気流量の関係は (5.7) 式より

$$k = \frac{c \cdot v}{a + b \cdot v} \quad (5.12)$$

a, b, c ; 定数

の形をとるはずである。この関係を図示すると図 V-7 のようになる。2.1 の実験条件がこの図の斜線の範囲で示されるとすれば図 V-3 の k と流量の関係をよく説明することができる。

酸化速度が硫化鉄について一次であるならば, 速度定数は

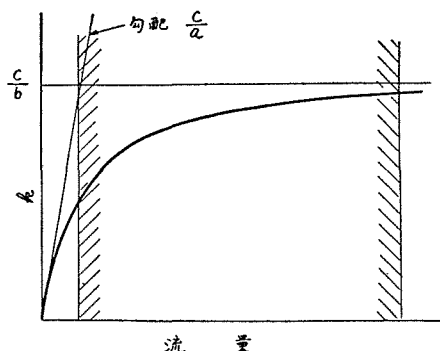


図 V - 7

$$k = k_3' \cdot C_p$$

で、 k_3' は実験条件が定まれば一定値をとるので、 k は C_p すなわち空気中の酸素の分圧に比例することになり、2.3の流量一定で酸素の分圧が異なる場合の実験結果をよく説明している。つぎに、流量が特に小さくない限り気泡による攪拌が反応速度に及ぼす影響は顕著ではないので、一応これを無視して流量、酸素の分圧がともに変わった場合を考える。 $v_1 \cdot C_{p1} = v_2 \cdot C_{p2}$ ($C_{p1} < C_{p2}$) なる2組の条件下における見かけの速度定数を k_I , k_{II} とすれば、(5.9) 式が成立する場合は反応速度は流量に無関係であるから $k_I/k_{II} = C_{p1}/C_{p2}$, (5.11) 式が成立する範囲では $k_I = k_{II}$, また、(5.7) 式が成立する時は $(dM/dt)_I / (dM/dt)_{II} > C_{p1}/C_{p2}$ であるから、近似的に硫化鉄について一次とすれば $k_I/k_{II} > C_{p1}/C_{p2}$ となる。2.3の実験結果は明らかに $k_I/k_{II} > C_{p1}/C_{p2}$ となっているので、この実験条件では反応速度は(5.7)式で表わされる範囲にあることがわかる。

以上の考察では、硫化鉄の表面積はその量に比例すると考えている。しかし、この仮定は必ずしも妥当ではなく、むしろ $A_2 \propto M^{\frac{2}{3}}$ と考えるべきである。それゆえ、再生により生じた水酸化第二鉄が反応速度に及ぼす影響を無視するならば、(5.9) 式は

$$\frac{dM}{dt} = -k_4 \cdot M^{\frac{2}{3}} \cdot C_p \quad (5.13)$$

k_4' ; 定数

これを解いて

$$M^{\frac{1}{3}} = M_0^{\frac{1}{3}} - \frac{1}{3} k_4 \cdot C_p \cdot t \quad (5.14)$$

M_0 ; 硫化鉄の初量

を得る。この式は $M^{\frac{1}{3}}$ と t が直線関係をなすことを表わしている。図V-2の実験値に

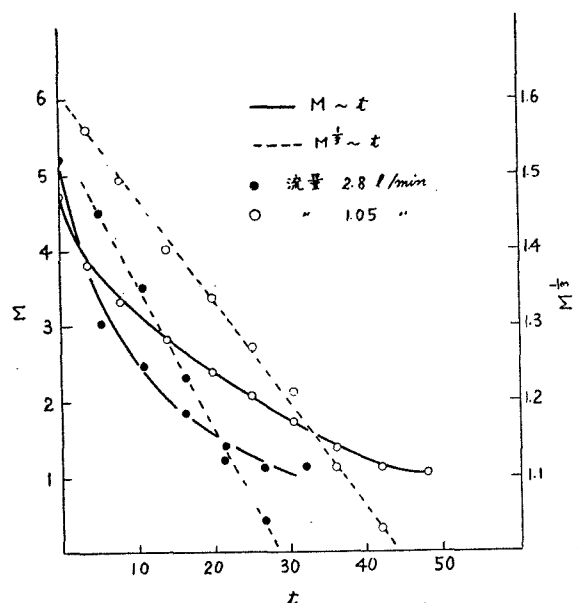


図 V - 8

ついてこの関係を描いて見ると図V-8のようになり、 $M^{\frac{1}{3}}$ と t がほぼ直接関係をなすことがわかる。したがって、近似的には(5.9)式の成立が認められるが、より厳密には(5.14)式を用いるべきである。この立場から不完全硫化物の酸化速度を考えて見る。水酸化第二鉄が硫化鉄に変化しても粒子の形は変化しないと仮定し、図V-9のように水酸化第二鉄粒子を半径 r_0 の球と考え、表面より半径 r_s まで硫化鉄に変化したとすれば、硫化度 S は

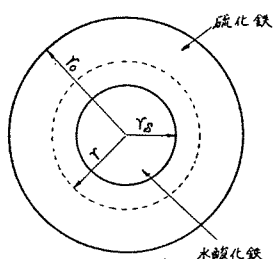


図 V-9

$$S = 1 - \frac{r_s^3}{r_0^3} \quad (5.15)$$

酸化開始後 t 時間において、表面より半径 r まで一様に酸化が進んだ時硫化鉄量および硫化鉄表面積はそれぞれ次式で表わされる。

$$M = \frac{4}{3} \pi \cdot \rho (r^3 - r_s^3) \quad (5.16)$$

ρ ; 硫化鉄の密度

$$A_2 = 4\pi \cdot r^2 \quad (5.17)$$

(5.15), (5.16), (5.17)式をくみ合わせて

$$A_2 = 4\pi \left\{ \frac{3M}{4\pi \cdot \rho} + (1 - S)r_0^3 \right\}^{\frac{2}{3}} \quad (5.18)$$

となり、 A_2 は $M^{\frac{2}{3}}$ に比例しない。また、(5.8), (5.18)式より

$$\frac{dM}{dt} = 4\pi \cdot K_3 \cdot C_p \left\{ \frac{3M}{4\pi \cdot \rho} + (1 - S)r_0^3 \right\}^{\frac{2}{3}} \quad (5.19)$$

が得られ、反応速度は硫化鉄について一次とはならない。しかし、(5.19)式によれば硫化度の小さいほど酸化速度は大きいことになり、2.5の実験結果をよく説明することができる。

なお、再生水酸化第二鉄の不完全硫化物の酸化速度は硫化度に関係である事実については、いまだ明確な断定は下し得ないが、調製直後の水酸化第二鉄(ゲル状無定形)と再生水酸化第二鉄(結晶)の状態の相異がその原因の一つではないかと考えられる。

4. 要 旨

水中に懸濁した硫化鉄の空気による酸化速度を測定してつぎのような結果を得た。

- (i) 酸化速度は硫化鉄についてはほぼ一次反応である。
- (ii) 空気流量が小さい時は酸化速度は流量の増加とともに大きくなるが、流量が十分大きくなると酸化速度は一定値に近づく。
- (iii) 見かけの活性化エネルギーは 7 kcal/mol 程度である。
- (iv) 空気中の酸素の分圧の大きいほど酸化は速やかである。
- (v) 硫化、酸化を反復しても酸化速度はほとんど変化しない。
- (vi) 水酸化第二鉄を部分的に硫化鉄に変えたものの酸化速度は、硫化鉄に変化した割合の小さなものほど速やかである。しかし、再生水酸化第二鉄を部分的に硫化鉄に変えたものの酸化速度は硫化鉄に変化した割合に関係である。
- (vii) 空気流量が特に大きくないかぎり、水中に存在する気泡の全表面積は流量に比例する。

この反応の機構として、空気より液中への酸素の溶解、硫化鉄と溶存酸素の反応の二段階を考え、液中の酸素の濃度は定常状態にあるとして反応速度式を導けば、以上の実験事実をよく説明することができる。

VI. 総 括

フェロックス脱流法の基礎反応としての水酸化第二鉄と硫化水素の反応およびこれと関連した反応について、つぎのような研究を行なった。

(1) 水酸化第二鉄懸濁液による硫化水素の吸収速度を測定し、吸収の機構を明らかにした。

(2) 種々な条件下における水酸化第二鉄と硫化水素の反応の結果、硫化第二鉄、硫化第一鉄がどのような割合で生成するかを決定した。

(3) 種々なイオン強度において、第二鉄イオンと硫酸イオンの会合定数を求めた。

(4) 酸性の懸濁液における硫化水素による水酸化第二鉄の還元速度を測定し、反応機構を明らかにした。

(5) アルカリ性における水酸化第二鉄と硫化水素の反応について実験し、硫化第二鉄の溶解積を求めた。また、十分なアルカリ性では *sulfoferrite* が生成することをたしかめた。

(6) 水中に懸濁した硫化鉄の空気による酸化速度を測定し、その反応機構を明らかにした。

このようにして、水酸化第二鉄と硫化水素の反応について一応の解明を与えることができた。しかし、水酸化第二鉄も硫化鉄もきわめて複雑な物質であり、ここに得られた結果が必ずしもすべての場合について適用できるとは言い得ない。さらに一般的な結論を得るためには、水酸化第二鉄、硫化鉄等の性質を一層究明する必要があると考えられる。

本研究を行なうにあたり、有益な助言を賜わり、実験上の便宜を与えられた東北大学安積 宏教授、種々御検討を賜わった東京大学白井俊明教授に心より謝意を捧げる。また、実験に協力された梅津幸郎、小松正明、照井敏文、阿部博、斎藤時彦、武田正雄、渡辺憲一郎の諸氏に感謝する。

文 献

- (1) たとえば H. N. Stokes, J. Am. Chem. Soc. **29**, 304 (1907).
- (2) たとえば M. D. Kuznetsov, A. E. Sagalovskii, J. Applied Chem. U. S. S. R. **27**, 3 (1954).
- (3) 熊井, 日化, **78**, 1188 (1957).
- (4) 熊井, 日化, **79**, 749 (1958).
- (5) たとえば E. Rabinowitch, W. H. Stockmayer, J. Am. Chem. Soc. **64**, 335 (1942).
- (6) A. von Kiss, J. Abraham, I. Hegedüs, Z. anorg. Chem. **244**, 98 (1940).
- (7) K. W. Sykes, J. Chem. Soc. **1952**, 124.
- (8) R. A. Whiteker, W. Davidson, J. Am. Chem. Soc. **75**, 3081 (1953).
- (9) M. W. Lister, D. E. Rivington, Can. J. Chem. **33**, 1572, 1591 (1955).
- (10) C. W. Davies, J. Chem. Soc. **1938**, 2093.
- (11) T. W. Newton, G. M. Arcand, J. Am. Chem. Soc. **75**, 2449 (1953).
- (12) W. C. Bray, H. A. Liebhafsky, *ibid.* **57**, 51 (1935).
- (13) W. J. Hamer, *ibid.* **59**, 860 (1934).

- (14) K. S. Pitzer, *ibid.* **59**, 2365 (1937).
- (15) V. S. K. Nair, G. H. Nancollas, *J. Chem. Soc.* **1958**, 4144.
- (16) W. C. Bray, A. V. Hershey, *J. Am. Chem. Soc.* **56**, 1889. (1934).
- (17) W. Moldenhauer, *Z. Elektrochem.* **32**, 252 (1926).
- (18) 武者, 日化, **71**, 572 (1950).
- (19) A. B. Lamb, A. G. Jacques, *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 907, 1215 (1938).
- (20) W. Ostwald, "Grundlinien der anorganischen Chemie" 3 Aufl. (1912), 池田菊苗訳 p 1146.
- (21) L. L. de Koninck, *Bull. de la Soc. de Belgique* **19**, 181 (1906).
- (22) A. Kenschegg, H. Malfatti, *Z. anal. Chem.* **45**, 747 (1906).
- (23) W. Mecklenburg, V. Rodt, *Z. anorg. Chem.* **102**, 130 (1918).
- (24) F. Faktor, *Chem. Zentr.* **1905**, **11**, 1218.
- (25) たとえば稲葉, 河野, 日化, **57**, 879 (1954).
- (26) K. Jellineck, H. Gordon, *Z. Phys. Chem.* **112**, 207 (1924).